

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica II**



**TESIS DOCTORAL**

**Regímenes cuasiestacionarios de ozono superficial en  
las Islas Canarias**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Javier de la Cruz Leiva**

Director:

**Pedro Sancho Díez**

**Madrid, 2002**

ISBN: 978-84-669-0397-4

© Javier de la Cruz Leiva, 1995

# TESIS DOCTORAL



## REGÍMENES CUASIESTACIONARIOS DE OZONO SUPERFICIAL EN LAS ISLAS CANARIAS



\* 5 3 0 9 5 4 5 2 7 8 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

*Presentada en la*

FACULTAD DE CC. FÍSICAS

*de la*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

*para la obtención del*

GRADO DE DOCTOR EN CC. FÍSICAS

*por*

JAVIER DE LA CRUZ LEIVA

*DIRECTOR:* PEDRO SANCHO DÍAZ

*Madrid, 1994*

# **REGÍMENES CUASISTACIONARIOS DE OZONO SUPERFICIAL EN LAS ISLAS CANARIAS**

*Memoria que para optar al grado de  
Doctor en CC. Físicas presenta el  
licenciado en CC, Físicas*

**JAVIER DE LA CRUZ LEIVA**

**Madrid, 1994**

Quiero expresar mi gratitud

Al Dr. D. Pedro Sancho Díaz, director de esta Tesis Doctoral por los medios y orientaciones gracias a los cuales este trabajo ha podido llevarse a cabo.

A los Departamentos de Física de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica II por las facilidades prestadas en la realización de esta Memoria.

Al Centro de Tecnología Pesquera del Cabildo Insular de Gran Canaria en Taliarte, por la cesión de sus instalaciones para el montaje de la nueva estación de registro de ozono.

A mis amigos y compañeros de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

A mis compañeros y amigos de "El Palomar". En especial, a Marisa, Juan Antonio, Yolanda y María del Mar por su constante apoyo y su amistad.

Al Climatic Monitoring and Diagnostic Laboratory  
(CMDL/NOAA) de Boulder (Colorado) por las facilidades dadas  
durante mi estancia allí, así como por los datos facilitados.

Al Instituto Nacional de Meteorología por las  
facilidades dadas en la cesión de datos.

*A mi familia*

## INDICE

INTRODUCCION .....	1
--------------------	---

### Capítulo I: ESTADO DEL ARTE

1.1. El ozono en la atmósfera .....	7
1.1.1. Ozono total .....	11
1.1.2. Perfiles de ozono .....	15
1.1.3. Efectos climáticos .....	17
1.2. Ozono troposférico .....	24
1.2.1. Origen del ozono troposférico .....	25
1.2.2. Variabilidad del ozono en la troposfera .....	38

### Capítulo II: METODO EXPERIMENTAL

2.1. Descripción de las estaciones .....	45
2.2. Instrumentación .....	52

### Capítulo III: ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO

#### TROPOSFÉRICO EN LATITUDES SUBTROPICALES

3.1. Análisis estadístico descriptivo .....	61
3.2. Variación estacional .....	68
3.3. Variación diaria .....	75

**Capítulo IV: ESTUDIO DE LAS VARIACIONES TEMPORALES DE LAS  
CONCENTRACIONES DE OZONO EN TALIARTE**

**4.1. Variabilidad del ozono en Taliarte:**

Análisis espectral ..... 84

**4.1.1. Análisis espectral de las variables**

meteorológicas ..... 95

**4.1.2. Análisis Cross- espectral ..... 99**

**4.2. Variabilidad del ozono en Taliarte:**

Análisis por analogías ..... 110

**4.2.1. Análisis por analogías de series temporales . 110**

**4.2.1.1. Serie de Invierno ..... 117**

**4.2.1.2. Serie de Primavera ..... 137**

**4.2.1.3. Serie de Verano ..... 151**

**4.2.1.4. Serie de Otoño ..... 163**

**Capítulo V: RESUMEN Y CONCLUSIONES ..... 175**

**BIBLIOGRAFIA ..... 180**



## **INTRODUCCION**

## INTRODUCCION

Desde principios de los años 70 se ha prestado una considerable atención a los estudios de ozono estratosférico en cuanto a la posible destrucción de este gas provocada por la emisión de contaminantes de origen antropogénico. Por otra parte, las variaciones de monóxido de carbono y metano, observadas recientemente en la atmósfera, evidencian incrementos en la concentración de estos gases invernadero. Tanto los estudios relativos al aumento de la concentración a largo plazo de ciertos gases invernadero como el creciente interés acerca de las variaciones globales del ozono en la atmósfera, han suscitado interrogantes sobre los efectos climáticos que pudieran tener los niveles de ozono troposférico, en lo referente a su tendencia a largo plazo y a su importancia relativa en los niveles globales de ozono.

Desde hace años, se sabe que el ozono troposférico es transportado desde la estratosfera y producido fotoquímicamente en la capa límite de las grandes áreas

industrializadas del Hemisferio Norte. La mejora del conocimiento de la fotoquímica atmosférica, en cuanto al papel que en ella juegan especies químicas como los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono, radical hidroxilo, metano e hidrocarburos no metano (NMHC), ha permitido llegar a la conclusión de que los procesos de generación y destrucción de ozono podrían llegar a tener una contribución más importante sobre los niveles de la concentración de este gas en la troposfera que los procesos asociados al transporte desde la estratosfera, incluso en zonas no contaminadas de ambos Hemisferios (Lefohn, 1994).

Todo este tipo de investigaciones necesitan de un aumento significativo de la cantidad de datos de ozono, con el fin de poder establecer una climatología global realista de este gas. En particular, en lo que respecta al Hemisferio Norte, son necesarias medidas extensivas que determinen el incremento y el máximo anual local, regional o hemisférico, siendo de especial relevancia aquellos datos registrados en observatorios alejados de los grandes centros de contaminación, tales como las islas de los océanos Atlántico y Pacífico. Estos observatorios permiten estimar la importancia de los fenómenos de acumulación y transporte de ozono generado fotoquímicamente en los grandes centros industrializados de Europa y Norteamérica

hacia estas regiones (Levy II, 1988). Sin embargo, cualquier especulación sobre la tendencia del ozono troposférico, debería tener en cuenta previamente los procesos químicos y meteorológicos que controlan los niveles actuales de ozono.

El conocimiento de las variaciones propias del ozono troposférico sería beneficioso para determinar su efecto en el incremento de la temperatura superficial global. Por otra parte, este tipo de investigaciones nos permitirían analizar el impacto de las emisiones de contaminantes de los grandes centros industrializados de Europa y Norteamérica sobre las concentraciones de ozono registradas en zonas del planeta alejadas de estos continentes, tanto en lo referente a su tendencia a largo plazo como a sus efectos sobre el clima. Por último, entre otras consideraciones, estos estudios llevarían a un mejor entendimiento de las complejas interacciones de la química troposférica.

Teniendo en cuenta el estado actual de los estudios sobre ozono troposférico y las líneas de investigación sugeridas por la Organización Meteorológica Mundial (OMM), así como por diversos especialistas, esta memoria trata de aportar nuevos datos sobre este tema. El desarrollo de la

memoria contempla las siguiente etapas u objetivos parciales, que de forma esquemática se presentan a continuación:

1.- Montaje y puesta en marcha de una nueva estación de registro de ozono superficial en un zona alejada de los grandes centros de emisión de contaminantes.

2.- Calibración y validación de los registros obtenidos mediante la comparación con los de otras estaciones de características similares.

3.- Estudio de la variabilidad de las concentraciones de ozono registradas.

4.- Caracterización del origen del ozono en Canarias: influencia del transporte a larga distancia de ozono y sus precursores sobre la zona de estudio y de los procesos de generación y/o destrucción fotoquímica.

En el capítulo I de la memoria se establece el marco de referencia en el que se mueven las investigaciones actuales sobre ozono. En primer lugar se resumen los conocimientos relativos a la distribución general del ozono en la atmósfera, tanto en lo que respecta a las variaciones

del ozono total como en su distribución vertical. La segunda parte de este capítulo hace una revisión de las últimas conclusiones que han arrojado las investigaciones de ozono troposférico en los últimos años.

A continuación en el capítulo II se describen las características geográficas de la región en estudio y de los observatorios utilizados como referencia en la memoria. Por otro lado, se establecen los fundamentos teóricos y operativos del sensor utilizado para la medida de ozono. La comparación y validación de los registros obtenidos en Taliarte respecto a las series de ozono registradas en zonas de características similares se realiza en el capítulo III mediante el estudio de los comportamientos medios de las series.

En el capítulo IV se estudian, en primer lugar, las variaciones periódicas de la serie de ozono de Taliarte y su relación con ciertos parámetros meteorológicos. Dado el carácter aperiódico de las variaciones de ozono, se propone al final de este capítulo un estudio de la variabilidad intraestacional del mismo a partir de tratamientos matemáticos basados en el principio de similitud de Lorenz. Este análisis es capaz de detectar, a partir de consideraciones matemáticas sencillas, variaciones a corto

plazo (no necesariamente periódicas) en el ozono registrado en Canarias. Esta variabilidad en los registros de ozono presentan una fuerte relación con variaciones a escala sinóptica y sus fenómenos de transporte asociados.

## **CAPÍTULO I**



## I.- ESTADO DEL ARTE

### 1.1 EL OZONO EN LA ATMOSFERA

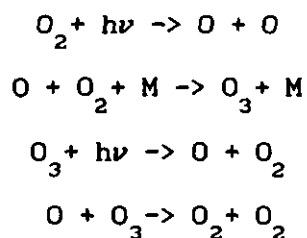
El ozono es el miembro más joven de la familia de gases que componen la atmósfera por procesos naturales. Su aparición en ésta se vió condicionada por la proporción de oxígeno existente en la atmósfera primitiva. Según algunos autores (Kasting, Liu y Donahue, 1979; Van der Wood y Thiemens, 1980) el surgimiento del oxígeno en la atmósfera, al no ser un gas procedente de las emisiones del interior de la Tierra, hubo de esperar 2000 millones de años, coincidiendo este hecho con el comienzo de la actividad fotosintética de las plantas. Los niveles críticos iniciales de ozono se alcanzaron para una concentración de oxígeno aproximadamente de  $10^2$  veces la actual. En ese momento, la densidad de la columna de ozono ( $1 \times 10^{18}$  moléculas/cm<sup>2</sup>) fue suficiente como para restringir los efectos letales de la radiación ultravioleta, siendo esta circunstancia fundamental para la emigración de la vida desde los océanos a la tierra (Whiten, 1985).

Las primeras investigaciones sobre ozono datan del siglo pasado. Ya en 1858, Houzeau comprobó la existencia de ozono en la troposfera, no tardando otros investigadores en confirmar sus observaciones poco tiempo después. La detección espectroscópica del ozono fue realizada por primera vez por Chappuis en 1880 y más tarde, en 1881, Hartley encontró la importante banda de absorción de este gas en torno a los 300 nm. Huggins, en 1890, al estudiar el espectro de Sirio, descubrió ciertas bandas de absorción, cuya naturaleza no fue determinada hasta 1917 por Fowler y Strutt (Lord Rayleigh), demostrando que en realidad éstas estaban asociadas al ozono existente en la atmósfera terrestre, siendo conocidas actualmente como bandas de Huggins.

Puesto que el ozono era conocido como un producto originado por fuertes descargas eléctricas, entre ellas las asociadas a las tormentas con fuerte aparato eléctrico, se supuso, en principio, que éste se encontraba distribuido cerca de la superficie terrestre. Hartley, en 1881, sugirió que el ozono se encontraba de forma natural en la alta atmósfera en mayor proporción que en las proximidades de la superficie, si bien, la primera determinación fiable de la altura media de absorción, fue hecha por Lord Rayleigh en 1918 (Strutt, 1918), basándose en observaciones del espectro solar. Sus resultados preveían una capa de ozono

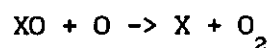
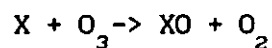
centrada entre los 40 y 60 Km sobre el nivel del mar. Más tarde, Götz, Meetham y Dobson en 1934 establecieron el límite actualmente aceptado entre 15 y 50 Km con un máximo cerca de los 25 Km.

Una vez determinada la capa de ozono en la atmósfera superior, quedaba por aclarar los aspectos relativos a su génesis. En 1921, Warburg encontró que la luz de longitud de onda de 253 nm permite disociar la molécula de oxígeno en dos átomos. Herzberg en 1952 descubrió que la luz solar en la banda comprendida entre los 192 y 260 nm puede penetrar en la atmósfera y disociar la molécula de oxígeno. En 1930 Chapman con los datos de que disponía propuso una serie de procesos que pueden explicar la formación de la capa de ozono. Las reacciones dadas por Chapman se resumen en:

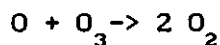


M es una tercera especie necesaria para eliminar el exceso de energía del proceso.

En este modelo la tercera reacción no implica pérdidas de  $O_3$ , siendo éste destruido únicamente mediante la cuarta reacción. Sin embargo, esta última resulta insuficiente para explicar las pérdidas globales de  $O_3$  en la atmósfera. Con el fin de subsanar estas discrepancias entre la teoría y las observaciones, años más tarde, se ha sugerido el tipo de proceso catalítico capaz de acelerar la cuarta reacción:



resultando:



en la última de las reacciones, X es un agente no consumido en el proceso (OH, NO o Cl), el cual puede destruir muchas moléculas de  $O_3$ , siendo el NO el más importante.

En la actualidad, además de los procesos fotoquímicos de creación-destrucción, se considera que el ozono puede ser transportado vertical y horizontalmente por movimientos atmosféricos desde las regiones de formación a otras donde los mecanismos de destrucción fotoquímica son débiles. Por otra parte, la influencia de los agentes catalizadores en la reducción del ozono, hace que la capa de este gas pueda ser amenazada por causas antropogénicas. Johnston en 1971

sugirió que los  $\text{NO}_x$  emitidos por los aviones supersónicos podían afectar a la concentración de ozono. Más tarde Molina y Rowland (1974), sugirieron que el Cloro libre introducido en la atmósfera superior por los CFC's pueden introducir otros efectos catalíticos.

La importancia que el ozono tiene en la atmósfera, podría resumirse muy escuetamente en dos puntos: en primer lugar, la absorción de la radiación solar ultravioleta por la capa de ozono, lo que impide que esta radiación dañina para animales y plantas alcance la superficie terrestre y en segundo lugar, la presencia del ozono en altura determina la estructuración de las distintas capas de la atmósfera estableciéndose un perfil de temperaturas.

En la troposfera libre, la distribución de  $\text{O}_3$ , su química, etc..., es de considerable interés al ser tanto un trazador para las masas de aire, como un agente fotoquímico y contaminante, debido a que parte del  $\text{O}_3$  troposférico es creado por reacciones fotoquímicas ("smog").

#### 1.1.1 OZONO TOTAL.

Para la determinación de la cantidad total de ozono en una columna vertical atmosférica hechas desde superficie se emplean técnicas espectroscópicas de dispersión o

filtros ópticos, siendo la más utilizada, la diseñada por Dobson (1963). El espectrofotómetro Dobson, básicamente es un prisma doble monocromático que compara los valores de radiancia en dos longitudes de onda diferentes separadas unos 20 nm, en la banda de Huggins. Las longitudes de onda empleadas para cada par de medidas, así como los coeficientes de absorción y de dispersión han sido estandarizadas por Komhyr (1972). Por otra parte, las observaciones mediante satélites para la estimación del ozono total incluyen la medida de la radiación solar ultravioleta reflejada por la atmósfera y la superficie, o bien, la medida de la emisión infrarroja de  $9.6 \mu\text{m}$  por el sistema atmósfera-tierra. Los principios en los que se basa el método de medida son muy similares a los utilizados por los espectrofotómetros Dobson.

El promedio total de la cantidad de ozono en el planeta es aproximadamente 300 DU (Unidad Dobson;  $1 \text{ DU} = 10^{-3} \text{ cm}$  de ozono en condiciones estándar de presión y temperatura), esta cantidad es equivalente a  $8.1 \times 10^{18}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$  en una columna vertical sobre el mar. La cantidad de ozono total varía estacional y geográficamente existiendo, además, cambios locales e interanuales asociados a las situaciones meteorológicas y fluctuaciones a largo plazo en relación con la circulación general, particularmente en la baja estratosfera. Los cambios en el

ozono total podrían verse también afectados por los ciclos solares, la variación en la concentración de los constituyentes traza atmosféricos, u otras variables geofísicas (London, 1985).

La presión parcial de ozono tiene un máximo en la estratosfera media. En promedio, el 60% del ozono total se encuentra entre los 15 y 30 Km de altura, por lo que las variaciones de ozono total, reflejan principalmente las variaciones en esta capa. Ya que el tiempo de relajación fotoquímica para el ozono que se encuentra por debajo de los 30 Km es mayor que el tiempo de relajación debido a procesos de transporte estratosférico (Crutzen y Ehhalt, 1977), la variación total del ozono en escala temporal del orden de meses, está fuertemente influenciada por los cambios en la circulación de la estratosfera baja y media.

Según un promedio anual, el ozono total tiene un mínimo de unas 260 DU en latitudes ecuatoriales aumentando hacia los polos en ambas latitudes alcanzando un máximo de 400 DU en latitudes subpolares. El máximo en altas latitudes es el resultado del transporte desde las regiones de producción primaria en la media y alta estratosfera ecuatorial hacia la baja estratosfera de las regiones polares donde hay un tiempo de relajación fotoquímica

relativamente amplio (London et al, 1967; Shimizu, 1971).

Las variaciones de ozono total tienen una serie de componentes periódicas, siendo las más significativas las anuales, semianuales, cuasibienales (al menos en los trópicos), y posiblemente las asociadas a la actividad solar. De éstas, la más pronunciada es la variación anual, la cual presenta una fuerte dependencia latitudinal según han demostrado los estudios realizados por Hilserath y Schlesinger (1981).

Además de las variaciones periódicas observadas, existen variaciones residuales no periódicas, tanto en datos diarios como en las medias mensuales, que son función de la latitud y la estación, y que varían con el tiempo. El aumento de la varianza con la latitud es mayor en el Hemisferio Norte que en el Sur. La mayor contribución de estas variaciones procede de la capa estratosférica entre 15-30 Km, donde las grandes perturbaciones de la circulación media en invierno están directamente asociadas a perturbaciones de escala local, particularmente para latitudes medias y subpolares. Los mapas latitudinales y estacionales de la varianza del ozono son muy similares a los mapas de la varianza de variables meteorológicas tales como la presión, temperatura y viento en la media y baja estratosfera. Por otra parte existen cambios interanuales



que en su mayor parte son, por el momento, inexplicables (Van Loon, Labitzke y Jenne, 1974).

#### 1.1.2 PERFILES DE OZONO.

El método estándar de medida de ozono en altura es el que utiliza ozonosondas electroquímicas del tipo Brewer/Mast o ECC (Komhyr, 1986). En el dispositivo Brewer/Mast, el ozono contenido en el aire, es bombeado hacia una solución de yoduro potásico con un cátodo de platino poroso y un filamento de plata como ánodo. Aplicando una pequeña diferencia de potencial entre los electrodos se produce una corriente proporcional a la cantidad de ozono que reacciona con la solución.

Existen, en total, unas treinta estaciones de ozonosondeos con suficientes datos como para construir el diagrama altura/latitud de la presión parcial del ozono. El criterio mínimo utilizado para incluir a una estación en los promedios es que ésta tenga al menos dos años de registros y de esta forma eliminar cualquier variación de corto plazo en la media global.

La concentración de ozono es prácticamente constante en la troposfera, pero aumenta con la altura en la baja estratosfera hasta un máximo, el cual depende de la latitud

y la estación. Sobre el nivel del máximo, la concentración disminuye casi exponencialmente con la altura a través de la media y alta estratosfera y la baja mesosfera (Thomas et al, 1983). El máximo de ozono se encuentra en torno a los 25-27 Km en los trópicos y sobre los 18 Km en las regiones polares. La presión parcial de ozono a la altura del máximo es de unos 140 nb en los trópicos y de unos 220 nb en latitudes polares durante la primavera. La razón de mezcla del ozono, tiene su máximo en los trópicos a una altura de 33-35 Km (Dütsch, 1978).

El análisis de los perfiles de ozono ha demostrado que la correlación entre el ozono total y la concentración de ozono a diferentes alturas tiene normalmente un máximo en torno a los 50-100 mb para latitudes medias. Aproximadamente el 50% de la variación mensual del ozono total es debida a la variación en la concentración de ozono en estos niveles (London y Angell, 1982).

Existe una significativa variación estacional de la distribución vertical, que a su vez depende de la latitud. Los perfiles promedios para cinturones latitudinales de 20° en el Hemisferio Norte durante Abril y Octubre, muestra que la presión parcial de ozono es aproximadamente constante en la base de la estratosfera aumentando rápidamente con la altura en la baja estratosfera. La altura del máximo de

ozono disminuye con la latitud desde los 27 Km en los trópicos, a unos 18-20 Km en latitudes polares (Dütsch, 1980).

El análisis de las variaciones periódicas de la razón de mezcla en la estratosfera (London, 1983) muestra que la amplitud de la variación anual es muy pequeña en el ecuador y que en todos los niveles se incrementa hacia el polo con un máximo en latitudes medias y subpolares. Parece haber tres capas distintas en la estratosfera y la baja mesosfera que responden a tres mecanismos químico-físicos predominantes para su variación anual: la baja estratosfera (25-30 Km) donde la mayor influencia proviene de los procesos de transporte estratosféricos, la región entre los 30 y 35 Km, donde los efectos solares directos ejercen un control predominante en la variación del ozono y la capa por encima de los 35 Km (40-65Km), donde la influencia de la temperatura en la fotoquímica del ozono rige las concentraciones de éste.

### 1.1.3 EFECTOS CLIMATICOS

La estructura de la temperatura en la estratosfera se mantiene en gran parte por la absorción de la radiación solar por el ozono. La banda de Hartley (200-290 nm) y la de Huggins (290-340 nm.) modulan la radiación ultravioleta

que alcanza la troposfera y la superficie de la Tierra. La banda de Chappuis (500-700 nm.) es más débil que las dos anteriores, pero contribuye de forma importante en el calentamiento solar de la baja estratosfera. La banda de Hartley es la más importante para el mantenimiento de la estructura térmica estratosférica para altitudes por encima de 45 Km. La banda de Huggins domina entre los 30 y los 45 km y la de Chappuis por debajo de los 30 km.

El calentamiento solar debido al ozono conlleva un incremento de temperatura con la altura a través de la estratosfera, de esta forma, se encuentra que el mayor aumento de temperatura debido a la acción solar se da en la alta estratosfera donde la razón de mezcla del ozono es máxima. Los cambios en la distribución del ozono pueden afectar a la altura de la troposfera y la estructura de la temperatura en la estratosfera. Así, una reducción del ozono estratosférico supondría una nueva distribución de la absorción solar en la estratosfera y un incremento en la transmisión de radiación solar hacia la troposfera. Debido a la intensidad de la banda de Hartley, prácticamente toda la radiación solar en esta región del espectro ultravioleta se absorbería incluso para una reducción del ozono mayor de un 50%. Con menos ozono estratosférico, la radiación podría alcanzar bajas altitudes antes de ser absorbida. En consecuencia, se produciría un cambio en el calentamiento

solar debido a la absorción en la banda de Hartley, pero el cambio en la transmisividad estratosférica podría ser despreciable. En la banda de Huggins una reducción del ozono conllevaría un incremento en la transmisividad estratosférica entre los 290-300nm. Puesto que la banda de Chappuis es débil, la cantidad de radiación solar absorbida es aproximadamente directamente proporcional a la cantidad de ozono. De este modo, el cambio en el calentamiento solar debido a la banda de Chappuis, es proporcional al cambio en la concentración de ozono con la altura. La variación de la radiación solar que alcanzase la troposfera dependería pues, de las bandas de Huggins y Chappuis (Luther, 1985).

El ozono también absorbe y emite radiación de onda larga. Las bandas de absorción más fuertes están localizadas en 4.75  $\mu\text{m}$ , 9.57  $\mu\text{m}$  y 14.2  $\mu\text{m}$ . Estas bandas tienden a enfriar la media y alta estratosfera, mientras que en la baja estratosfera pueden producir un calentamiento en latitudes bajas. Asimismo, en la troposfera la emisión y absorción en onda larga produce efecto invernadero. La banda de 9.57  $\mu\text{m}$  es quizá la más importante, ya que se encuentra dentro de la "ventana atmosférica", siendo muy efectiva en la absorción de la radiación que por ésta se pierde. Las otras bandas de absorción se solapan con la fuerte banda de absorción del vapor de agua, la cual reduce la transmisión atmosférica en

las longitudes de onda que se encuentran a cada lado de la "ventana". Haciendo un balance global anual del flujo total en onda larga desde la estratosfera a la troposfera, se puede estimar que la contribución del ozono supone un 20% del total (Luther, 1985).

El efecto que un cambio en la concentración de ozono tendría en el flujo descendente de onda larga en la troposfera no involucra sólo a este gas, sino que habría que tener en cuenta las demás especies radiativamente importantes. En el caso de una reducción del ozono estratosférico sin ningún otro cambio en la composición estratosférica, se produciría una disminución del calentamiento solar de la estratosfera y un aumento del de la troposfera (debido a la transmisión). También podrían producirse cambios en onda larga, pero estos cambios serían pequeños comparados con la reducción en el grado del calentamiento por onda corta. Por tanto, una reducción del ozono estratosférico vendría acompañada de un incremento del flujo solar que alcanza la troposfera y una reducción del flujo descendente de onda larga en la troposfera (Ramanathan, 1981).

Los cambios en la concentración de ozono estratosférico pueden tener diferentes efectos en la temperatura superficial, dependiendo de la altura a la cual

se produzcan. Según reflejan algunos resultados (Wang y Sze, 1988) el cambio en la temperatura superficial es más sensible a los cambios en la distribución vertical de ozono que a la reducción uniforme de éste. Bajando la altura del máximo de concentración de ozono y manteniendo constante el contenido de la columna total, los modelos indican un aumento de la temperatura superficial.

Los cambios asociados a la baja estratosfera y a la alta troposfera son más efectivos que los que se producen a otras alturas. Los cambios que afectan a la región comprendida entre 10-12 Km son mucho más efectivos que aquellos que se producen entre los 20-30 Km con respecto a la temperatura superficial. Estos resultados indican que los cambios en el flujo radiativo hacia la troposfera varían significativamente con la latitud para el mismo cambio en la concentración absoluta de ozono. Los trópicos presentan una gran sensibilidad en la temperatura superficial, en parte debido a que éstos tienen una columna de ozono más pequeña y una temperatura superficial más elevada. Estos resultados muestran que un reajuste en la distribución vertical de ozono podría tener un efecto en la temperatura superficial, incluso si la columna total permaneciera constante. En el caso más general, los cambios tanto en el perfil de temperaturas como en la columna, contribuirían al efecto climático. Las investigaciones de

los efectos climáticos de las perturbaciones de ozono deben tener en cuenta además variaciones latitudinales de la concentración.

Las variaciones de temperatura a distintas alturas de la troposfera, debido a las modificaciones de los flujos de onda larga y onda corta producidos por una reducción del ozono estratosférico, podría tender a aumentar la altura de ésta, lo cual afectaría significativamente a la dinámica atmosférica. El cambio en el espesor de la troposfera, depende de cuán fuertemente se acoplen la superficie y la alta troposfera por procesos de mezcla. Ya que el transporte meridional de energía en la atmósfera, depende del gradiente meridional de temperatura, el cambio en la temperatura superficial, también dependerá del acoplamiento entre bajas y altas latitudes (Ramanathan, 1981).

Aunque sólo aproximadamente un 10% de la columna total de ozono se encuentra en la troposfera, los cambios en el ozono troposférico pueden provocar efectos climáticos de la misma magnitud que las perturbaciones en el ozono estratosférico. La opacidad a la radiación terrestre del ozono troposférico es casi la misma que la que posee el ozono estratosférico, debido al ensanchamiento por efecto de la presión de la banda de  $9.6\ \mu\text{m}$ . Consecuentemente, los cambios uniformes en el porcentaje de ozono troposférico



pueden tener el mismo efecto en la temperatura superficial que el mismo cambio porcentual en el ozono estratosférico. Se estima que destruyendo la mitad del ozono troposférico existente (Fishman et al, 1979), se podría enfriar la superficie en 0.5 K, mientras que duplicándolo, la superficie se calentaría en 0.9 K.

## 1.2 OZONO TROPOSFERICO

Los primeros estudios que se realizaron sobre el ozono en la troposfera, suponían que este gas era químicamente inerte en esta región y que su procedencia estaba únicamente relacionada con el flujo entre la estratosfera y la troposfera. De esta forma, las primeras investigaciones calculaban la magnitud del flujo de ozono igualando éste con la cantidad de ozono destruido en la superficie terrestre (Fishman y Crutzen, 1978).

A principios de los 70 se empezó a sospechar que los procesos fotoquímicos podrían tener un papel importante en el ciclo del ozono troposférico, con lo que esto implica respecto a sus consecuencias climáticas. Durante esta época, se produjo una controversia entre los científicos que defendían la tesis del ozono químicamente inerte y aquéllos que resaltaban el dominio de los procesos fotoquímicos en su distribución troposférica. La recogida de datos de gases traza, con la consiguiente mejora instrumental, la cinética química, y los modelos estratosféricos, fotoquímicos y de transporte, han llevado a la convicción de que ambos procesos son importantes en la determinación del balance de ozono troposférico. La interacción exacta entre los procesos físico-químicos que

controlan la distribución troposférica y las magnitudes que determinan las fuentes y sumideros de este gas traza no están aún suficientemente claras.

Existen una gran cantidad de medidas de ozono realizadas en áreas urbanas, mientras que en aire limpio son relativamente escasas. Estudios recientes, tanto teóricos como experimentales, han demostrado que el transporte y transformación del ozono y sus contaminantes precursores, influyen de forma notoria incluso en las zonas rurales (Bojkov, 1988).

A pesar de que en estas dos últimas décadas se han realizado importantes progresos, el estudio de la distribución de  $O_3$  en la troposfera todavía está condicionado por mejoras instrumentales, ampliación de la red mundial de medidas, y una mayor cooperación internacional que establezca patrones únicos para la calibración de los aparatos, y así obtener registros internacionalmente homologados.

### 1.2.1 ORIGEN DEL OZONO TROPOSFERICO

El ozono en la troposfera tiene su origen natural asociado a flujos descendentes desde la estratosfera, no

obstante los distintos programas encaminados al estudio de este gas han constatado la existencia de fuentes antropogénicas asociadas tanto a las emisiones de  $\text{NO}_x$ , con producción fotoquímica "in situ", como a transporte desde zonas contaminadas. Por tanto, los estudios sobre la variabilidad del ozono troposférico han de tener en cuenta el grado en que este tipo de procesos influyen sobre las concentraciones registradas en las distintas partes del globo.

*- Intercambios de ozono estratosfera-troposfera*

Los intercambios estratosfera-troposfera son uno de los procesos más importantes que contribuyen al balance total de ozono en la troposfera, modificando la distribución de este gas traza, y la química de la baja estratosfera. Entre latitudes medias y altas, situaciones episódicas como los plegamientos de la tropopausa y el descolgamiento de bajas aisladas (DANA), pueden estar asociadas a intensos flujos descendentes de aire estratosférico rico en ozono.

El flujo de ozono hacia la troposfera debe ser mayor durante el invierno y la primavera, cuando la reserva de este gas en la baja estratosfera es mayor, y la incidencia de los plegamientos de la tropopausa es máxima (Danielsen, 1968). La confirmación de este esquema, se ha obtenido a

partir de modelos de circulación general y de análisis de la evolución de residuos radiactivos.

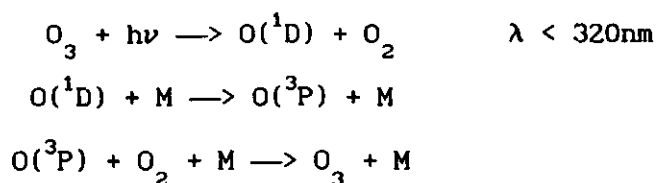
El principal obstáculo que se encuentra para dar una explicación adecuada del flujo de ozono desde la estratosfera a la troposfera se debe a la naturaleza episódica de los procesos de intercambio. En los últimos años, la atención en este tipo de estudios, se ha centrado en la influencia que pueden tener las bajas aisladas de la alta troposfera, habiéndose también sugerido la corriente en chorro subtropical como posible agente de los intercambios estratosféricos. La estimación cuantitativa del flujo de ozono asociado a estos mecanismos, todavía no se ha determinado, y no se sabe si pueden ser tan importantes como los debidos a los plegamientos de la tropopausa.

Finalmente, la realización de análisis que combinen campos de vorticidad y trayectorias isentrópicas, conjuntamente con los valores de las concentraciones de ozono, podrían llevarnos a considerables progresos en los cálculos de los flujos de ozono estratosférico hacia la troposfera (Vaughan, 1988).

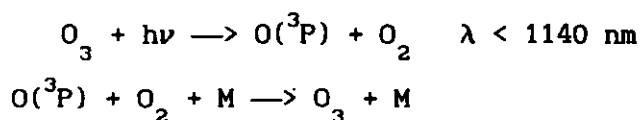
- *Fotoquímica del ozono en la troposfera libre*

La concentración de ozono en la troposfera libre y en la capa límite planetaria depende, como hemos visto, de los intercambios estratosféricos, y de la destrucción en la superficie de la Tierra, siendo de gran influencia el acoplamiento con la mezcla turbulenta y los procesos de transporte. Sin embargo, estos factores no explican la variabilidad global de este gas por sí mismos, pues los fenómenos de producción y/o destrucción fotoquímica "in situ" son fundamentales a la hora de explicar las variaciones de la concentración de este gas (Levy II, 1971).

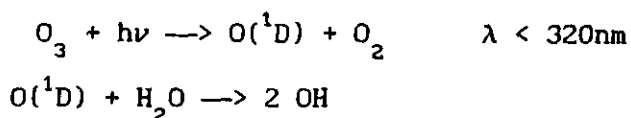
Los procesos de formación y destrucción de ozono a partir de radiaciones incidentes, son básicamente de dos tipos. Según un primer modelo, la radiación ultravioleta comprendida en la región de 300-320nm, que llegase hasta la troposfera libre, fotolizaría las moléculas de ozono, produciendo oxígeno atómico en estado metaestable,  $O(^1D)$ . La mayoría del oxígeno metaestable, volvería al estado fundamental  $O(^3P)$  tras colisionar con alguna molécula neutra; por otra parte, casi todo el  $O(^3P)$  se recombinaría con oxígeno molecular produciendo de nuevo ozono, según las reacciones:



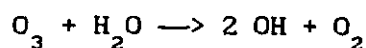
Otro ciclo similar al anterior, se daría mediante las reacciones:



La característica común a estos dos ciclos es que muestran una secuencia no productiva, debido a que la química del oxígeno atómico es poco importante en la troposfera. Esto es atribuible a dos causas, en primer lugar, el oxígeno molecular no puede ser fotodisociado en la troposfera, pues se requiere radiación de longitud de onda por debajo de 242 nm y los fotones de esa energía no llegan a la misma. Por otra parte, la concentración de oxígeno atómico en estados de singlete D y triplete P no llega a ser muy grande. En segundo lugar, la recombinación de  $\text{O}({}^3\text{P})$  para dar  $\text{O}_3$ , es más eficiente, debido a la abundancia de moléculas neutras tales como  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . No obstante, la secuencia no productiva del oxígeno atómico, puede romperse si el oxígeno en el estado singlete D reacciona con una molécula no neutra, como el  $\text{H}_2\text{O}$ , en este caso:



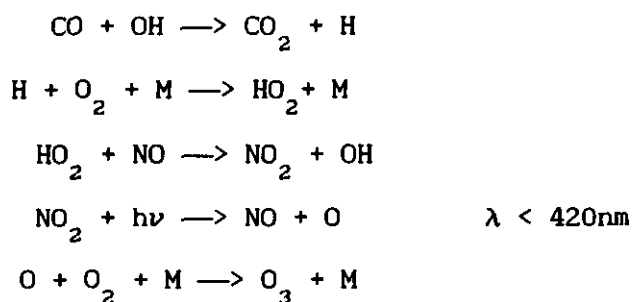
resultando globalmente:



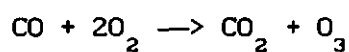
En esta serie de reacciones se producen dos radicales OH y se establece un sumidero fotoquímico de  $\text{O}_3$ . Además el OH puede reaccionar con  $\text{O}_3$  en secuencia catalítica (Fishman, 1985).

Usando un modelo monodimensional de la troposfera (Fishman y Crutzen, 1977) se estima que aproximadamente la mitad del ozono que entra en la troposfera desde la estratosfera, se destruiría según las reacciones anteriores, antes de alcanzar la superficie. No obstante, es más probable que el OH reaccione con CO o  $\text{CH}_4$  más que con el  $\text{O}_3$  lo cual podría permitir generación fotoquímica, in situ, del  $\text{O}_3$ . Las dos secuencias de reacciones más importantes (con las que actualmente se trabaja) que pueden permitir la generación fotoquímica de ozono son: la oxidación del CO via

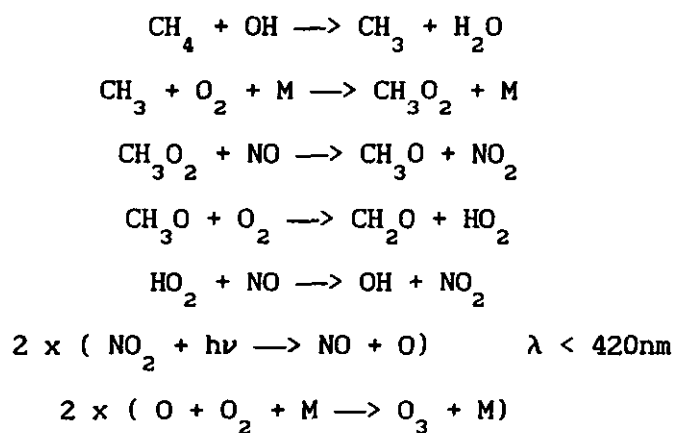




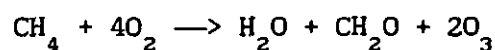
siendo la reacción neta:



y la oxidación del  $\text{CH}_4$  via

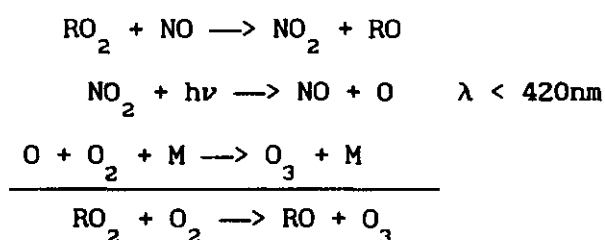


cuya reacción neta es:



La clave de la eficiencia en la producción de ozono de ambas secuencias, es la disponibilidad de NO. La

producción fotoquímica in situ de  $O_3$  puede llegar a ser muy grande (smog fotoquímico) si se dan altas concentraciones de óxidos nítricos e hidrocarburos. En resumen, la formación de  $O_3$  viene regida por la conversión de NO en  $NO_2$  a través de la reacción general:



El conocimiento actual de la fotoquímica troposférica y sus consecuencias sobre el ozono en su conjunto ha sido revisado últimamente por Crutzen (1988). Básicamente, la producción de ozono ocurre a partir de oxidación fotoquímica de hidrocarburos en presencia de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) actuando como catalizadores. La concentración de  $NO_x$  es un parámetro de control: por debajo de una razón de mezcla en volumen de unos  $10-30 \times 10^{-12}$  (10-30 ppt), el ozono es fotoquímicamente destruido, por encima de esta concentración existe producción del mismo.

Mientras que los entornos pobres en  $NO_x$ , con destrucción de ozono, se encuentran sobre los océanos en la troposfera libre de los trópicos y en la mayor parte del

Hemisferio Sur (Crutzen, 1988), en el Hemisferio Norte la producción fotoquímica se da en la capa límite continental de las regiones industriales, extendiéndose sobre grandes áreas de la troposfera libre. Esta ha sido la causa principal del incremento de la concentración de ozono observado en las pasadas décadas y se debe atribuir a la emisión antropogénica de los precursores de este gas, asociada al incremento de la actividad industrial y económica (Chameides et al., 1988).

Las condiciones para la producción de ozono en la troposfera son muy variables. Dependen de la emisión de los precursores, la dispersión, el transporte y la destrucción tanto de precursores como del mismo ozono, así como de la estación del año y de las condiciones meteorológicas (Prospero y Savoie, 1989). Todo esto debe de ser considerado cuando tratemos de comparar e interpretar la distribución del ozono en diferentes puntos.

Los principales resultados obtenidos por los modelos de cálculo de producción de ozono son:

1.- El número de moléculas de ozono producidas por una molécula de  $\text{NO}_x$  durante su tiempo de vida, es mayor para bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$ . Se produce un incremento típico de 9 a 60 cuando la razón de mezcla de  $\text{NO}_x$  pasa de 10 a 0.1 ppb, con una leve diferencia entre el invierno y

el verano. Este efecto no lineal quiere decir que la producción de ozono es más efectiva para bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , los cuales se encuentran generalmente sobre la capa límite continental contaminada.

2.- En invierno la proporción de ozono, para una determinada concentración de  $\text{NO}_x$ , es unas diez veces más baja que en verano, pero en esa misma época la vida media de  $\text{NO}_x$  es unas diez veces mayor que en verano, resultando la misma producción total de ozono.

3.- Para bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , el porcentaje de producción de ozono es menor, sin embargo, las vidas medias de los  $\text{NO}_x$  son mayores, del orden de 4.3 días con 10 ppb de  $\text{NO}_x$  y 13.01 ppb en invierno, y de 0.45 y 1.2 días en verano para esas mismas concentraciones.

4.- En invierno, el ozono tiene un tiempo de vida fotoquímico mayor que en verano, aumentando éste para bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , con un promedio, en invierno, de 21 días con 10 ppb de  $\text{NO}_x$  y 180 días con 0.1 ppb, y en verano de 4.5 y 12 días respectivamente.

De estos resultados Liu et al. (1987) exponen las siguientes conclusiones acerca de la distribución del ozono troposférico:

-Debido a que en invierno el tiempo de vida del  $\text{NO}_x$  es mayor que en verano, el  $\text{NO}_x$  emitido en invierno se

dispersa sobre grandes distancias horizontales y verticales y se diluye por turbulencia y difusión. Como resultado de esto, el  $\text{NO}_x$  se llega a distribuir uniformemente, cubriendo grandes áreas y alcanzando valores más altos en la troposfera libre que en verano. Esta dispersión a gran escala se ve acentuada, además, por el tiempo de vida de los  $\text{NO}_x$ , que aumenta según se diluye en el aire.

- Consecuentemente, en invierno, la producción fotoquímica de ozono se da con valores bajos de la concentración de  $\text{NO}_x$ , a grandes distancias de las fuentes de emisión de los mismos, y sobre áreas más extensas que en verano. De cualquier modo, la producción de ozono resulta más lenta.

- Debido a que la mayoría de las moléculas de ozono son producidas por cada molécula de  $\text{NO}_x$  para concentraciones bajas "no linealidad" (Lin et al, 1988), la mayoría del ozono se produce en invierno a partir de la misma cantidad de  $\text{NO}_x$  emitido en verano. No obstante, esta mayor proporción se diluye en un volumen de aire mayor.

- Ya que en invierno, el tiempo de vida fotoquímico del ozono es mucho mayor que en verano y también mayor para bajas concentraciones, el proceso de acumulación del ozono producido es más eficaz durante el invierno, especialmente a grandes distancias de las fuentes de emisión de los  $\text{NO}_x$ . De cualquier forma, la producción invernal y la acumulación de ozono en áreas alejadas y en la troposfera libre procede

de una producción lenta. Con el tiempo, esto puede originar un incremento gradual del ozono de fondo. Por ejemplo, supongamos que durante el invierno el aire contaminado procedente de la capa límite continental, con 10 ppb de  $\text{NO}_x$ , se mezcle con aire limpio de la troposfera libre y se diluya en un factor 100, resultando una concentración de  $\text{NO}_x$  de 0.1 ppb; durante los 13 días del tiempo de vida de estas especies se crearán un total de  $0.1 \times 60 = 6$  ppb de ozono, con un tiempo de vida de 180 días. Si se repiten tales ciclos de producción con intervalos de 13 días durante los 3 meses de invierno, se producen aproximadamente un total de 40 ppb de ozono en la troposfera libre, de los cuales una fracción importante podría acumularse debido a su largo tiempo de vida.

- Por tanto, el máximo primaveral de ozono observado en la troposfera en el Hemisferio Norte puede ser explicado, plausiblemente, a partir de la producción fotoquímica y la acumulación gradual durante el invierno. La evidencia del máximo primaveral fue encontrada por Penkett y Brice (1986), a partir de medidas de peroxiacetil nitrato (PAN), el cual es un trazador de la actividad fotoquímica. Estos estudios llevados a cabo en Harwell (Inglaterra) han encontrado la existencia de un máximo de la concentración de PAN de fondo durante la primavera. Las medidas recientes de PAN en Davos a partir de mediados de 1986 hasta mediados de 1988, también muestran un máximo en

Abril de 250 ppt, con un decrecimiento continuo durante el verano y el otoño, y con un mínimo de 25 ppt en Diciembre. La posibilidad de que el pico primaveral sea causado por fotoquímica troposférica no indica que no exista un flujo desde la estratosfera a la troposfera.

- El proceso de acumulación del ozono a largo plazo es mucho menos efectivo en verano. El corto período de vida de los  $\text{NO}_x$  evita la dispersión de este gas, llegándose a alcanzar altas razones de mezcla, lo cual conlleva una menor producción de ozono (no linealidad) (Lin et al, 1988). A este hecho se añade un tiempo de vida fotoquímico del ozono mucho más corto.

- El proceso de producción fotoquímica de ozono y su acumulación, es muy diferente en verano e invierno. Durante el verano se da a escala regional sobre áreas contaminadas y queda confinado a la capa límite y a la baja troposfera debido a los cortos períodos de vida tanto del  $\text{NO}_x$  como del ozono. Estos períodos son mucho mayores en invierno y, por tanto el proceso antes mencionado, puede extenderse a todo el Hemisferio y afectar a la mayor parte de la troposfera.

- El incremento constante de la razón de mezcla del ozono con la altura en la troposfera libre, se interpreta a menudo como resultado del transporte desde la estratosfera (Levy et al, 1985). Sin embargo, se puede sugerir (Janach, 1989), que ese incremento con la altura esté causado alternativamente por la continua producción fotoquímica en

la troposfera libre, ya que el aire de la capa límite, contaminado con precursores del ozono, está siendo gradualmente dispersado hacia arriba. La acumulación de ozono llega a ser más efectiva con el aumento de la altura pues tiene mayor tiempo de vida para bajas temperaturas y bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$ .

### 1.2.2 VARIABILIDAD DEL OZONO EN LA TROPOSFERA

El conjunto de medidas del ozono troposférico es relativamente grande, no obstante, la mayoría de éstas se han realizado en superficie, lo cual no permite una valoración fiable de la distribución global de este gas traza en la troposfera. Los datos deseables, serían aquellos que se obtuvieran a partir de ozonosondas pero, desgraciadamente, éstas no proporcionan registros continuos lo que imposibilita el estudio de las variaciones diurnas, los cambios asociados a las situaciones sinópticas y los efectos a largo plazo tales como la tendencia estacional. Por otro lado, las medidas horarias proporcionan información sobre los efectos de acumulación a pequeña escala.

Los estudios más exhaustivos sobre el comportamiento del ozono troposférico en distintas regiones del mundo, han sido realizados por el Instituto Max Planck de Aeronomía de



la República Federal Alemana (Fabian y Pruchniewicz, 1977; Schmitt, Schreiber y Levin, 1988) y por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) a través del Climatic Monitoring and Diagnostic Laboratory (CMDL) de los Estados Unidos (Oltmans, 1981; Oltmans y Komhyr, 1986). Estos dos centros, emplean instrumentos de medida de ozono superficial para obtener la distribución latitudinal de este gas en la troposfera. Por otra parte, el Atmosphere/Ocean Chemistry Experiment (AEROCE) ha comenzado desde 1988 a realizar medidas para determinar la contribución que tienen los continentes que rodean el Atlántico Norte sobre la composición química y transformación de aerosoles y gases atmosféricos sobre dicha región (Savoie, Prospero y Saltzman, 1989).

La red del Instituto Max Planck se extiende a lo largo de un meridiano, próximo a los  $20^{\circ}\text{E}$ , entre los  $70^{\circ}\text{N}$  (Tromsø, Noruega) y los  $34^{\circ}\text{S}$  (Hermanus, Sudáfrica), si bien, los datos suministrados por esta red infravaloran la generación fotoquímica, lo cual debe ser tenido en cuenta.

Las medidas de ozono del programa AEROCE comenzaron en Octubre de 1988 en Bermudas y en Abril de 1989 en Barbados. En Mace Head (costa Oeste de Irlanda), los datos de ozono se vienen registrando desde 1987 por el U.K. Department of Environment mediante el programa ALE (Atmospheric Lifetime Experiment) en cooperación con Peter

Simmonds (1991), y en Izaña (Tenerife) por el Instituto Nacional de Meteorología (INM) y el Umweltbundesamt de Alemania.

El programa del CMDL de NOAA, posee medidores superficiales de ozono desde hace años situados en cinco observatorios, Barrow (Alaska,  $71^{\circ}\text{N}$ ), Mauna Loa (Hawaii,  $19.5^{\circ}\text{N}$ ), Samoa ( $14^{\circ}\text{S}$ ) y Polo Sur, todas ellas situadas en las proximidades del meridiano  $160^{\circ}\text{W}$ , siendo la variabilidad estacional una de las características más importante del comportamiento del ozono superficial en las estaciones del CMDL. En el cálculo de las fuentes de ozono troposférico, ha de tenerse en cuenta la relación de fase entre el ciclo estacional del ozono de la baja estratosfera y la variación estacional en superficie. También es importante determinar la representatividad de las medidas superficiales a la hora de establecer el ciclo estacional en la troposfera libre (Oltmans, 1981; Oltmans y Komhyr, 1986). Sin embargo, el principal inconveniente que se encuentra a la hora de modelizar los resultados, es que hemos de suponer que la concentración de ozono en la capa límite planetaria (PBL) refleja adecuadamente el valor de la concentración de ozono en la troposfera libre.

En lo que se refiere a los ozonosondeos, el primer estudio exhaustivo fue realizado por Chatfield y Harrison

(1977). Estos autores recogen más de 700 ozonosondeos en seis estaciones cercanas a los  $75^{\circ}$  W entre  $9^{\circ}$  y  $53^{\circ}$  N, sin embargo, en el hemisferio Sur los datos son bastante menos abundantes, excepto en casos aislados como Aspendale (Australia). Estos autores han discutido las diferencias entre los resultados para los dos tipos de sondas usadas hasta ahora. Sus estudios sugieren que las concentraciones medidas a partir de ozonosondas quimicoluminiscentes pueden ser sistemáticamente menores (hasta un 50%) que los valores obtenidos por las sondas electroquímicas, de uso más frecuente en la actualidad, lo cual supone un serio inconveniente a la hora de modelizar los resultados. No obstante, recientemente las sondas de tipo electroquímico son objeto de mejoras técnicas que conduzcan a una mayor calidad de los datos (Komhyr, 1991).

Los resultados principales obtenidos a partir de ozonosondas muestran que en el nivel de 200mb, aparece un fuerte máximo anual entre finales del invierno y principio de la primavera para distintos observatorios. Este resultado (Fishman, Solomon y Crutzen, 1979), se debe al efecto combinado del transporte desde la estratosfera y el hecho de que la altura promedio de la tropopausa es menor durante esta época del año. La variación estacional en 800mb no sigue la misma pauta para los dos hemisferios. Mientras que los datos del Hemisferio Norte varían en un

factor 2 entre el final del verano y el comienzo del invierno, en el Hemisferio Sur, casi no existe ciclo estacional.

En lo referente a las concentraciones de ozono superficial, los valores promedio registrados durante el verano se encuentran entre 30 y 50 ppb en áreas rurales de los Estados Unidos y Europa, mientras que el máximo diario de concentración es de unos 45 a 65 ppb, dichas concentraciones están influenciadas significativamente por producción fotoquímica de ozono, asociada a las emisiones de  $\text{NO}_x$  y CO (Logan et al, 1981). La persistencia de altas concentraciones de ozono durante la primavera y el verano ocurre únicamente en áreas continentales situadas en latitudes medias del Hemisferio Norte. Sin embargo, en regiones situadas lejos de los núcleos de actividad industrial, la concentración de ozono es máxima a finales del invierno y primavera, disminuyendo en verano y otoño.

La diferencia en el comportamiento estacional del ozono superficial no puede ser atribuida únicamente al gradiente latitudinal o a las diferencias hemisféricas, ni tampoco a las variaciones de la fuente estratosférica, las cuales no explican el máximo veraniego entre  $53^\circ$ -  $55^\circ\text{N}$ , (en fase con los ciclos estacionales del  $^{90}\text{Sr}$  entre los  $52^\circ$  y  $40^\circ\text{N}$ ) (Logan, 1985). Por otro lado, tanto el comportamiento

estacional como los incrementos observados indican la existencia de influencia antropogénica que se extendería desde aproximadamente 30° a 75°N en la troposfera media, variando según las características de los mapas de circulación (Levy et al, 1985). Estos resultados indican que la concentración de ozono en latitudes medias y altas del Hemisferio Norte están influenciadas significativamente por producción fotoquímica asociada a la emisión de NO<sub>x</sub>, hidrocarburos y CO procedentes de la combustión de combustibles fósiles. El ozono sobre los continentes tropicales podría estar también influenciado por las emisiones procedentes de la combustión de biomasa vegetal.

En el momento actual, el comportamiento estacional del ozono troposférico, está razonablemente bien caracterizado en latitudes medias continentales del Hemisferio Norte, no obstante, las medidas a largo plazo son escasas, incluso en Europa y Estados Unidos, siendo especialmente escasas en los trópicos y subtrópicos. Si consideramos la química troposférica fundamental en el balance de ozono, resulta evidente que hay que realizar un esfuerzo considerable para determinar la climatología global del ozono, lo cual pasa por el establecimiento de una adecuada red de estaciones de medida. Dicha red debería medir ozono a largo plazo con instrumentos bien calibrados situados en lugares representativos. Son necesarios,

además, medidas de las especies que afectan al ozono, tales como NO<sub>x</sub>, hidrocarburos y CO para poder demostrar el papel de la fotoquímica en la distribución del ozono, mediante el desarrollo de sofisticados modelos químicos y dinámicos para comprobar los efectos de la combustión sobre el ozono troposférico. De cualquier forma, hay que tener en cuenta que cualquier conjunto de medidas regionales o locales están fuertemente perturbadas por el paso de frentes y por procesos significativos a mesoescala, tales como las tormentas, brisas marinas y forzamientos orográficos (Fishman, Vukovich y Browell, 1985).

## **CAPÍTULO II**

## II.- METODO EXPERIMENTAL

Los trabajos sobre ozono troposférico han de tener en cuenta las características geográficas y climatológicas de la zona en estudio. Además, es importante que los resultados obtenidos sean comparables con los de otros observatorios de características similares. Por esto, como paso previo a los estudios que se realizan en esta memoria, en este capítulo se describen la situación geográfica y características de los distintos observatorios utilizados para nuestros análisis. Para finalizar, se describen los principios operativos y calibración de los espectrofotómetros utilizados para la adquisición de los datos.

### 2.1 DESCRIPCION DE LAS ESTACIONES

Uno de los objetivos de esta memoria es "modelizar" las variaciones que registra el ozono troposférico en las islas Canarias. Para ello se ha puesto en funcionamiento una nueva estación de medida, situada en Taliarte (Gran Canaria). Taliarte (Fig 2.1) es una zona costera, situada al Este de la isla de Gran Canaria (a unos 100 Km de la



costa africana). El observatorio se encuentra a unos 15 km al Sur de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria y a unos 3 km al Norte del aeropuerto de Gando. Esta zona se encuentra sometida de forma casi permanente al régimen de alisios, por lo que las masas de aire que lleguen al lugar tendrían, en principio, poca influencia de la actividad del aeropuerto. El espectrofotómetro y la estación meteorológica asociada se han instalado en el Centro de Tecnología Pesquera de Taliarte, el cual presenta la infraestructura adecuada para la realización rutinaria de este tipo de medidas. Los registros de ozono correspondientes a este observatorio abarcan desde Diciembre de 1990 a Agosto de 1992 ambos inclusive.

El establecimiento de este nuevo punto de medida, supone una mejora de la red de ozono en latitudes subtropicales, ya que en zonas apartadas de los grandes centros de emisión de contaminantes, como es nuestro caso, la densidad de observatorios es en la actualidad relativamente escasa siendo necesaria la ampliación de la misma para el conocimiento de la distribución de global del ozono troposférico. La incorporación de una nueva estación internacionalmente homologada, pasa necesariamente por una calibración previa de los sensores con los que se registre dicho gas, y posteriormente una comparación de los nuevos registros con los obtenidos en otros observatorios

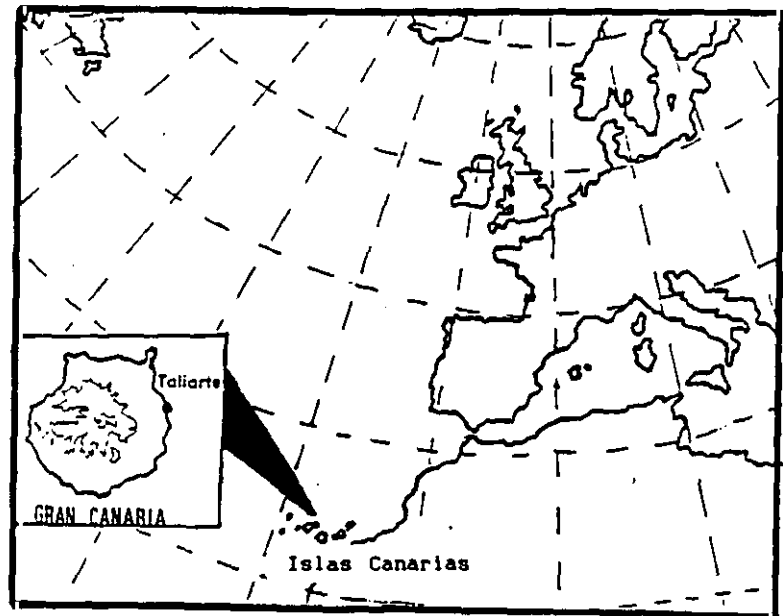


Fig. 2.1 Situación geográfica de la estación de Taliarte

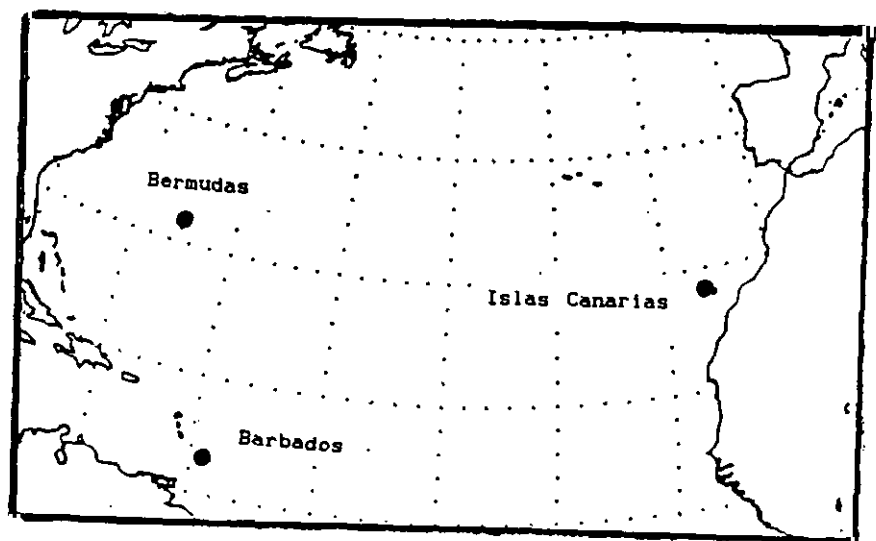


Fig. 2.2 Situación geográfica de los cuatro observatorios de registro de ozono.

de características similares al propuesto para validar la fiabilidad de los mismos. Con este último fin se han tomado como referencia los observatorios de Izaña, situado en la isla de Tenerife, así como los de Bermudas y Barbados debido a que presentan localización geográfica similar (todos ellos en latitudes subtropicales), así como características climatológicas comunes. La situación de los cuatro observatorios citados, se representa en la Figura 2.2.

El observatorio de Izaña ( $28^{\circ}\text{N}$ ,  $16^{\circ}\text{W}$ ), está situado a 2370m sobre el nivel del mar sobre una plataforma volcánica en la base del pico Teide (Tenerife). La estación de Izaña está integrada en la Red Internacional de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica (BAPMoN), auspiciada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y coordinada por la Organización Meteorológica Mundial (OMM). Su función consiste en obtener niveles de concentración de la contaminación de fondo de la atmósfera representativos a escala mundial. Los registros de ozono utilizados de este observatorio son datos medios horarios que abarcan desde Mayo de 1987 hasta Julio de 1992.

Los observatorios de Bermudas ( $32^{\circ}\text{N}$ ,  $65^{\circ}\text{W}$ ) y Barbados ( $13^{\circ}\text{N}$ ,  $59^{\circ}\text{W}$ , Indias Occidentales) están integrados en el programa AEROCE (Atmosphere/Ocean Chemistry Experiment). El

objetivo principal de este programa, que comenzó sus actividades en 1988, es estimar la contribución de los continentes que rodean el océano Atlántico a la composición química y transformación de aerosoles y gases en la atmósfera de esta región. Los registros de ozono de Bermudas comenzaron a realizarse en Octubre de 1988, disponiéndose, para nuestro trabajo, de los datos medidos desde esta fecha hasta Diciembre de 1990. Los datos correspondientes al observatorio de Barbados abarcan un período que va desde Abril de 1989 a Diciembre de 1990, ambos inclusive.

La climatología de las tres regiones de medida (Bermudas, Barbados y Canarias) está influida, en mayor o menor grado por la posición relativa del Anticiclón Atlántico, el cual regula la llegada de masas de aire de distinta procedencia y por tanto de distinta composición. Es por tanto previsible que las fluctuaciones típicas del ozono en estas regiones se vean afectadas por la estabilidad y persistencia de vientos semipermanentes originados por la existencia de la alta atlántica, por lo que para la interpretación de los resultados habrá que tener en cuenta el posible efecto del transporte a larga distancia asociado a la climatología de las regiones de estudio.

Los efectos que sobre las concentraciones de ozono tiene el transporte de masas de aire desde latitudes distintas a la del observatorio de medida, pueden ser estudiados mediante el análisis de retrotrayectorias. Este tipo de análisis fue desarrollado originalmente por Heffter y Taylor (1975) y posteriormente modificado por Harris (1982). Mediante la aplicación del mismo, Miller y Harris (1985) han establecido una climatología para la zona de Bermudas, a partir de la cual Hofmann et al. (1991) han encontrado la existencia de diferencias significativas en los valores de la concentración de ozono en función del origen de las masas de aire. De este modo, se ha comprobado que las masas de aire procedentes de latitudes inferiores a la de Bermudas presentan bajos valores asociados de la concentración de ozono, mientras que para las procedentes de Norteamérica los valores asociados de la concentración de ozono son altos, indicando estos resultados la influencia del transporte sobre las concentraciones registradas en este observatorio. También en el caso de Barbados se ha utilizado la técnica de las retrotrayectorias (Savoie et al, 1992) para determinar la posible relación entre la concentración de ozono y el transporte a larga distancia, encontrándose un significativo aumento en las concentraciones de ozono asociado a transporte desde latitudes y altitudes superiores.

Estudios similares a los descritos para Bermudas y Barbados, han sido realizados por Valero et al. (1992) para las concentraciones de ozono registradas en Izaña. Basándose en la climatología de retrotrayectorias desarrollada por Sancho et al. (1992), en la que se establecen cuatro sectores principales para la procedencia de las masas de aire, se ha comprobado que las mayores concentraciones de ozono registradas en Izaña se dan con vientos procedentes de los sectores 1 y 2 (que abarcan las trayectorias procedentes del Atlántico norte y Europa), mientras que los valores menores de las mismas, se registran cuando las trayectorias tienen su origen en latitudes inferiores, es decir, procedentes del Sur y sureste de las islas (sector 4), así como para las que tienen origen en el desierto del Sahara (sector 3).

Estos trabajos demuestran que el análisis de retrotrayectorias supone una herramienta de gran utilidad para la caracterización de la procedencia de las distintas masas de aire y su relación con las variaciones de las concentraciones de ozono registradas en una estación. Por lo cual en los posteriores análisis sobre la variabilidad de los registros de ozono de Taliarte, se empleará esta técnica para una más completa interpretación de los resultados obtenidos.

## 2.2 INSTRUMENTACION

Como ya indicábamos, las medidas de ozono troposférico que se registren en los distintos observatorios han de ser realizadas, no sólo con instrumental adecuado, sino que además es importante la intercalibración de los distintos sensores, con objeto de que los datos disponibles sean comparables. En el caso de los observatorios de Bermudas, Barbados e Izaña, los espectrofotómetros fueron calibrados con el estándar USA-NBS (NOAA, Boulder, Colorado, EE.UU.). El analizador de Taliarte, un espectrofotómetro DASIBI 1108, se calibró con el situado en la estación de Izaña, para lo cual, ambos instrumentos estuvieron midiendo simultáneamente durante los meses de Septiembre y Octubre de 1990.

Los espectrofotómetros de ultravioleta, son los sensores más precisos que actualmente existen para la medida de ozono troposférico. Este tipo de medidores de ozono, que se han venido utilizando desde 1975 en sus distintas versiones, utilizan un análisis de detección fotométrica basado en la absorción de radiación ultravioleta por las moléculas de ozono presentes en una muestra de gas. La concentración de ozono se obtiene midiendo la intensidad de la luz ultravioleta transmitida a través de la muestra en cada toma, comparándola con una

medida hecha en una muestra de gas en la cual se ha eliminado el ozono. El grado en que la radiación es atenuada por la mezcla depende de la longitud de la cámara de absorción, la longitud de onda de la luz ultravioleta utilizada, y la concentración de ozono en la muestra de gas. La relación funcional entre estos factores viene dada por la ley de Beer-Lambert:

$$I/I_0 = e^{-K/C}$$

Esta ecuación está resuelta para una concentración de ozono en ppb, incluyéndose las correcciones de presión y temperatura para condiciones distintas a la estándar, según:

$$c = \left[ (10^6 P_0 T) / (K I P T_0) \right] \left[ \ln (I_0 / I) \right]$$

donde:

$c$  = concentración de ozono.

$I$  = intensidad de la radiación ultravioleta en la medida de una muestra con ozono.

$I_0$  = intensidad de la radiación ultravioleta durante el ciclo de referencia, sin ozono.

$K$  = coeficiente de absorción de ozono ( $308 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  a  $0^\circ\text{C}$ , 1 atmósfera y longitud de onda  $253.7 \text{ nm}$ )



$l$  = longitud de la cámara (71cm para este analizador)

$P$  = Presión del gas en la cámara de absorción (atm)

$P_0$  = Presión estándar, 1 atm.

$T$  = Temperatura de la muestra del gas en la cámara de absorción (K).

$T_0$  = Temperatura estándar, 273 K.

La concentración,  $c$ , se calcula por medio de un microprocesador que posee el aparato para las intensidades relativas de la luz ultravioleta  $I$  e  $I_0$ , obtenidas durante los ciclos de toma de muestra y de referencia. La presión y temperatura de la muestra de gas se obtienen a partir de sensores situados en el camino recorrido por la muestra de aire durante el ciclo de medida.

El aparato utiliza tres subsistemas (óptico, neumático y electrónico, ver Flg 2.3) que intervienen tanto en los ciclos de muestra como en el de referencia. El subsistema óptico consta de una lámpara de luz ultravioleta situada en la cámara de absorción. En la parte opuesta de la cámara, se encuentra situado un detector fotodiódico. La fuente de luz ultravioleta es una lámpara de vapor de mercurio de cátodo frío, a baja presión, con un 92% de su emisión concentrada en la banda de 253.7 nm, siendo la absorción de luz ultravioleta por el ozono máxima en esta

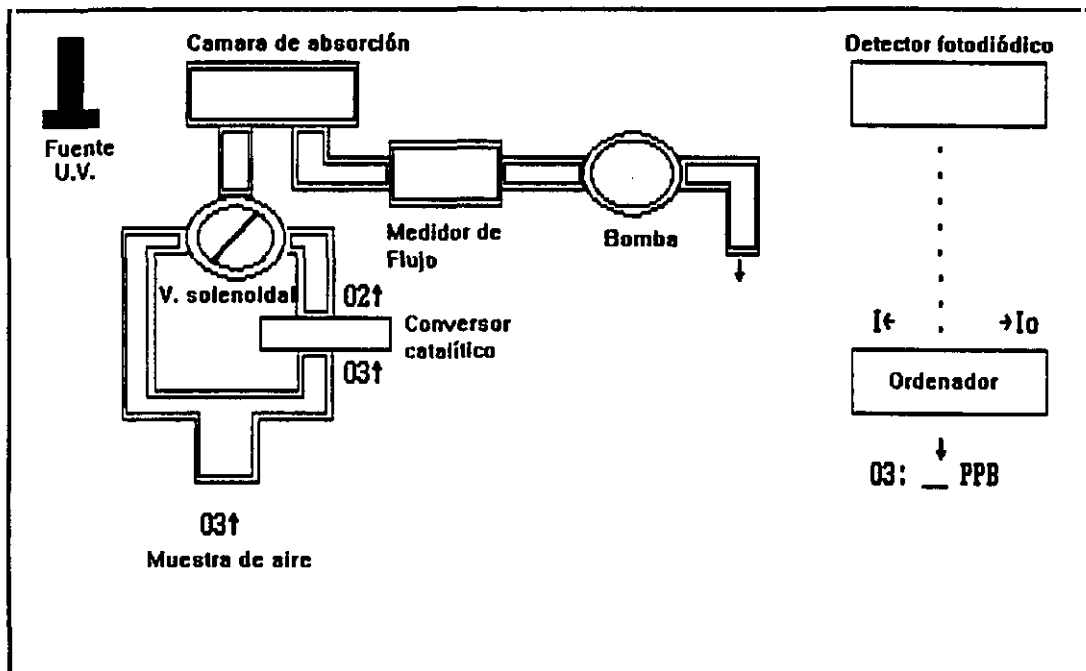


Fig 2.3 Esquema del espectrofotómetro de ultravioleta

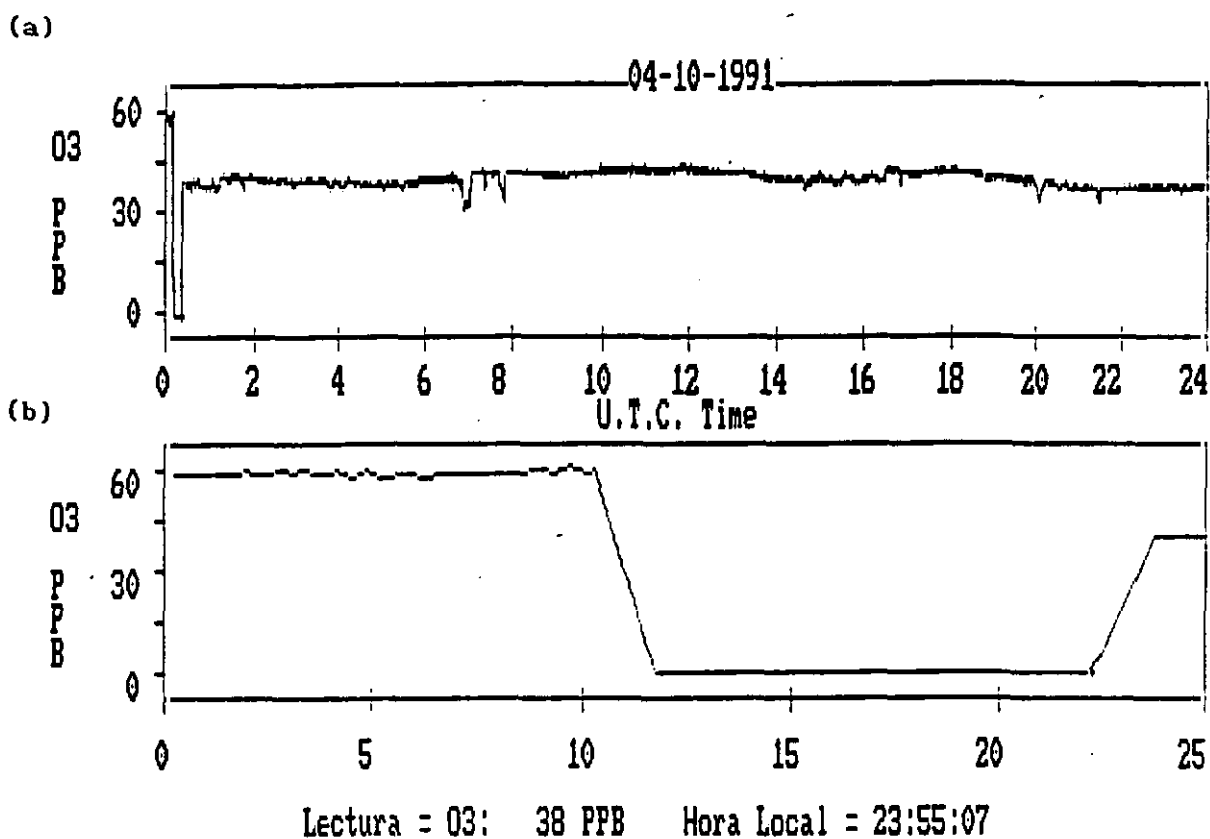
región. El coeficiente K tiene un valor estimado de  $308 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  para esta longitud de onda. La sensibilidad óptica del conjunto lámpara-detector es tal que el 99.5% de la respuesta del sistema se debe a la luz de 253.7 nm. Aunque ni la lámpara ni el detector están libres de sufrir alguna modificación, las medidas se hacen de tal forma que establecen controles periódicos en los ciclos de muestra y referencia. Esto significa que la única inestabilidad del sistema ocurriría en un intervalo de tiempo de 10 segundos (duración de los ciclos de muestra y referencia).

El subsistema neumático del analizador incluye las válvulas de admisión y expulsión de la muestra, la cámara de absorción, un medidor de flujo, una válvula solenoidal que actúa sobre el gas, un conversor catalítico (destructor de ozono), sensores de presión y temperatura y una bomba. El ciclo de medida de referencia se realiza con el conversor catalítico, el cual convierte todo el ozono de la muestra en oxígeno, pero no actúa sobre ninguno de los otros componentes de la muestra. Una vez realizado este proceso, la válvula solenoidal dirige la muestra sin ozono a la cámara de absorción. En el ciclo de medida de la muestra, el gas pasa directamente a la cámara de absorción. Las medidas alternadas de la transmisividad de la luz ultravioleta durante estos dos procesos, proporcionan el

valor de la concentración de ozono según la ecuación anterior.

El subsistema electrónico se encarga de controlar el funcionamiento interno del espectrofotómetro, mediante un microprocesador de 64 K, así como los posibles fallos de los dos subsistemas anteriores, pudiéndose comprobar el estado de los sensores internos a partir de los distintos parámetros de control de cada uno de ellos.

El procedimiento de adquisición continua de los datos registrados en el espectrofotómetro de Taliarte, consiste en la asociación de un sistema de comunicaciones informático mediante un ordenador tipo PC, y una tarjeta RS-232 instalada en el medidor de ozono. El ordenador controla las operaciones del espectrofotómetro mediante un programa en lenguaje BASIC, realizado por J.C. Guerra (1991). Los valores medidos por el sensor, cada 10 segundos, se almacenan en una memoria temporal (Buffer), que cada 10 minutos vuelca un valor medio a un fichero diario abierto por el PC. Estos datos, por otra parte, son representados en pantalla, para poder tener un control directo de las evoluciones de las medidas, así como la existencia de posibles fallos (Fig 2.4).



**Fig 2.4** Ilustración de (a) evolución diaria de ozono;  
(b) ciclos de autocalibración del sensor  
durante los primeros 25 minutos del día.

El programa realiza todos los días un autocalibrado del aparato durante los primeros 25 minutos del día. Para ello se realiza un ciclo SPAN, con una concentración de ozono mayor de lo que se espera sea el máximo diario, durante 10 minutos y seguidamente, se pasa el aparato al modo ZERO. Mediante la realización de este ciclo se asegura la validez de las medidas tanto por exceso (SPAN), como por defecto (ZERO). Realizado este ciclo, el espectrofotómetro comienza a trabajar en su modo operativo (SAMPLE). Los datos así registrados, se guardan en diskettes, los cuales son posteriormente tratados para obtener los valores medios horarios, diarios, etc..., con los cuales se han realizado los distintos estudios descritos en esta memoria.

## **CAPÍTULO III**

### III.- ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO TROPOSFERICO EN LATITUDES SUBTROPICALES

El primer análisis que se realiza en esta memoria, consiste en la comparación de los registros de ozono troposférico registrados en el observatorio de Taliarte con otras estaciones de características similares. Como se mencionó en el capítulo anterior los observatorios que se han elegido como referencia para nuestro estudio son los situados en las islas Bermudas y Barbados, así como la estación BAPMoN de Izaña (Tenerife). Los observatorios de Bermudas y Barbados son de especial interés para la caracterización de los valores de ozono registrados en Taliarte por estar situados en latitudes similares a la de nuestro observatorio. Por otra parte, la estación de Izaña supone un importante punto de referencia por su proximidad geográfica y por tratarse de un observatorio en el que se registran niveles de contaminación de fondo, es decir, sin influencia directa de la actividades humanas de la zona.

El estudio realizado en este capítulo abarca aspectos como la caracterización estadística de los registros de las distintas estaciones y las variaciones temporales



promediadas, tanto en lo referente a sus evoluciones medias anuales como diarias. De esta forma, los resultados obtenidos nos permitirán comparar el comportamiento general de las distintas series registradas en a cada una de las estaciones.

### 3.1 ANALISIS ESTADISTICO DESCRIPTIVO

Como paso previo a los distintos análisis que se realizarán durante la memoria, en esta sección se expone de forma general las características estadísticas de los datos medios diarios de ozono correspondientes a cada una de las cuatro estaciones (Taliarte, Izaña, Bermudas y Barbados), describiéndose algunos parámetros estadísticos y distribuciones de frecuencia.

En la Figura 3.1, se observa que los registros de ozono pertenecientes a la estación de Taliarte muestran una distribución unimodal simétrica con un máximo de frecuencia, cercano al 20% para el intervalo 30- 35 ppb. El rango de variación de las observaciones se encuentra entre valores próximos a 0 hasta 65 ppb. La forma de la distribución se ajusta bastante bien a la de una gaussiana.

El histograma correspondiente a la estación de Izaña, se representa en la Figura 3.2, en ella se observa como los

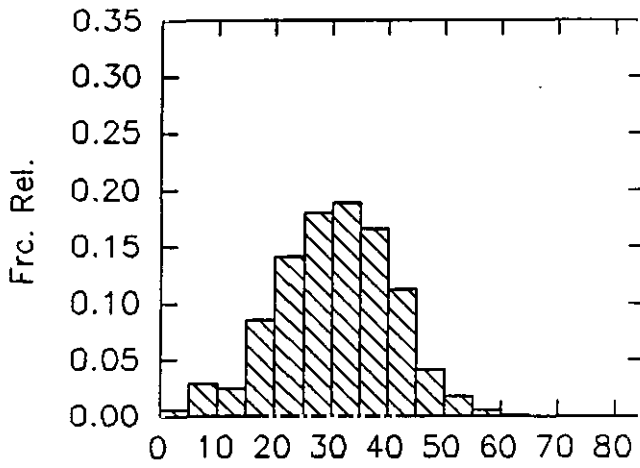


Fig 3.1 Histograma  $O_3$  Taliarte

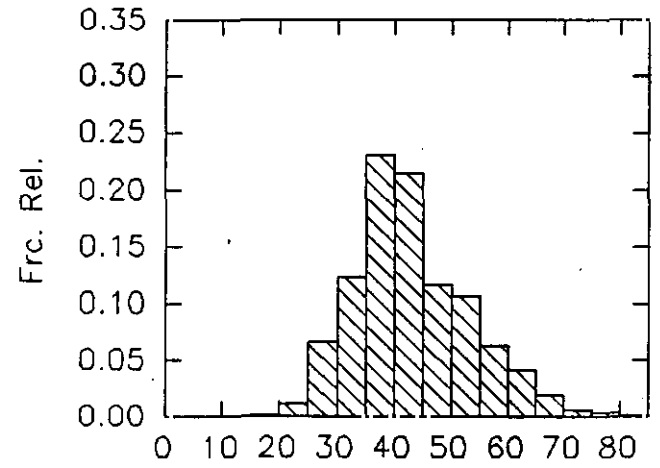


Fig 3.2 Histograma  $O_3$  Izaña

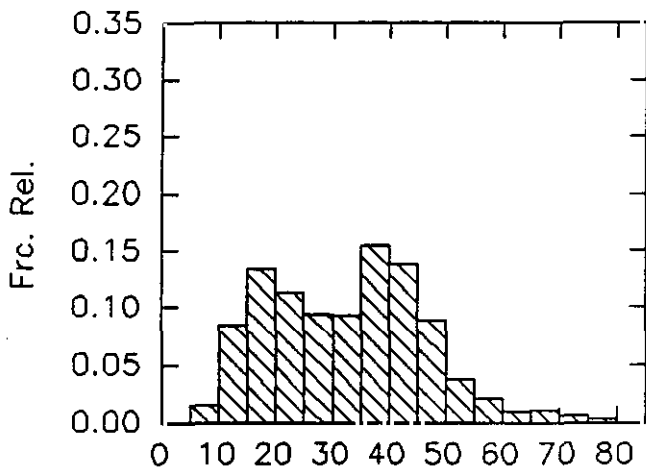


Fig 3.3 Histograma  $O_3$  Bermudas

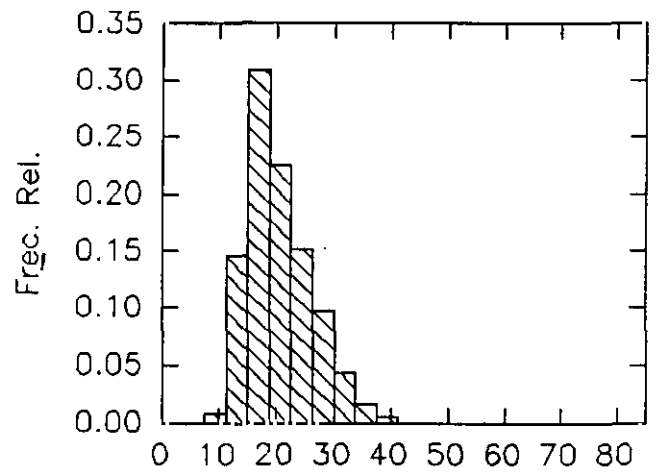


Fig 3.4 Histograma  $O_3$  Barbados

datos se hallan distribuidos en un rango de valores mayor (entre 20 y 80 ppb) del que encontrábamos en el caso de la estación de Taliarte (entre 5 y 65 ppb), con frecuencias máximas para los intervalos 35- 40 ppb y 40- 45 ppb, suponiendo casi el 50% de las observaciones. En este caso, la distribución no es simétrica, siendo más bien una distribución del tipo log-normal.

Los datos relativos a la estación de Bermudas (Fig 3.3) muestran una distribución bimodal, encontrándose las frecuencias relativas mayores en los intervalos centrados en 17.5 y 37.5 ppb. Por otra parte, se puede observar una cierta asimetría de la función de distribución hacia valores bastante altos (entre 60 y 80 ppb).

Finalmente, los valores de ozono registrados en la estación de Barbados (Figura 3.4) muestra una distribución aproximadamente log-normal, con un rango de valores muy inferiores a los anteriores, encontrándose casi un 50% del total de las observaciones para concentraciones menores a 20 ppb. Los valores de la media, mediana y desviación estándar correspondientes a cada una de las estaciones se encuentran en la tabla 3.1.

	TALIARTE	IZAÑA	BERMUDAS	BARBADOS
MEDIA	30.6	43.0	32.6	20.4
DESVIACION ESTANDAR	10.1	10.0	13.7	5.6
MEDIANA	30.7	41.3	33.4	19.5

TABLA 3.1: Media, mediana y desviación estandar de la concentración de ozono (ppb) para los distintos observatorios.

Atendiendo a los resultados anteriores, vemos que las distribuciones asociadas a los distintos observatorios presentan ciertas diferencias, que son especialmente notables con respecto al observatorio de Barbados. Aunque la distribución observada para las islas Bermudas es distinta a las de los observatorios canarios, los valores promedio de las concentraciones de ozono que allí se registran, son similares a los de éstos. Por otra parte, la diferencia encontrada (tanto en la forma de la distribución como en el rango de variación) entre Taliarte e Izaña podría ser atribuida, en parte, a la diferencia de altitud de los dos observatorios, ya que hay que tener en cuenta que cuando el observatorio de Izaña se encuentra por encima de la capa de inversión, sus registros de ozono pueden presentar características diferentes de las de Taliarte debido a que la composición química de las masas de aire presentes en su inmediaciones no se ven afectadas

directamente por la actividad humana de las islas (Hernández et al, 1988).

Una posible explicación de las funciones de distribución obtenidas, puede encontrarse relacionando éstas con las que presenta la distribución de frecuencias del viento por sectores de cada lugar de medida (Hakola et al 1991). Atendiendo a la distribución encontrada para la dirección del viento en Barbados (Fig 3.5), se puede observar que prácticamente el 90% del total proviene del Este, siendo esta dirección la correspondiente a la del "alisio" de la zona. Este fuerte sesgo en la dirección del viento, podría estar relacionado con el sesgo que se había encontrado en la distribución de los registros de ozono (ver Fig 3.4).

La distribución de frecuencias del viento en Bermudas (Fig 3.6), presenta, al igual que en el caso anterior una fuerte relación con la descrita para los registros de ozono (ver Fig 3.3). Las direcciones principales del viento en este observatorio provienen del S-SW con un 34% del total y W-NW con un 28%. Hofmann et al (1991) han encontrado que las mayores concentraciones de ozono en Bermudas se encuentran asociadas principalmente a flujos procedentes de la troposfera media de Norte América, pudiendo esta circunstancia explicar el máximo de 37.5 ppb en la

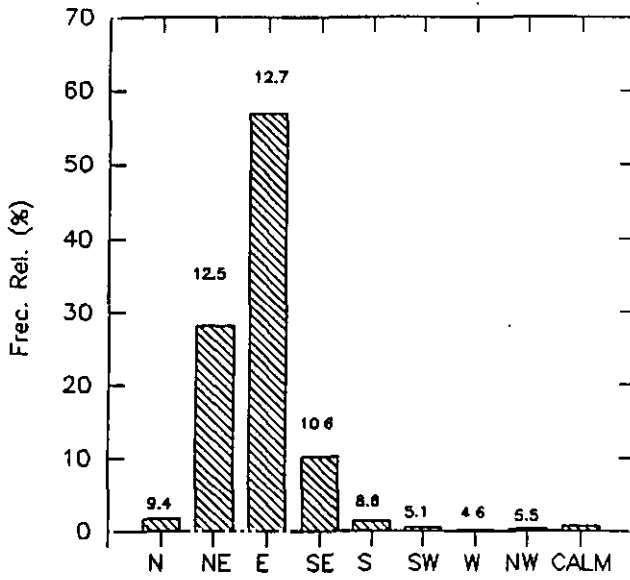


Fig 3.5 Distribución del viento en Barbados (las cifras sobre las columnas indican las velocidades medias para cada sector)

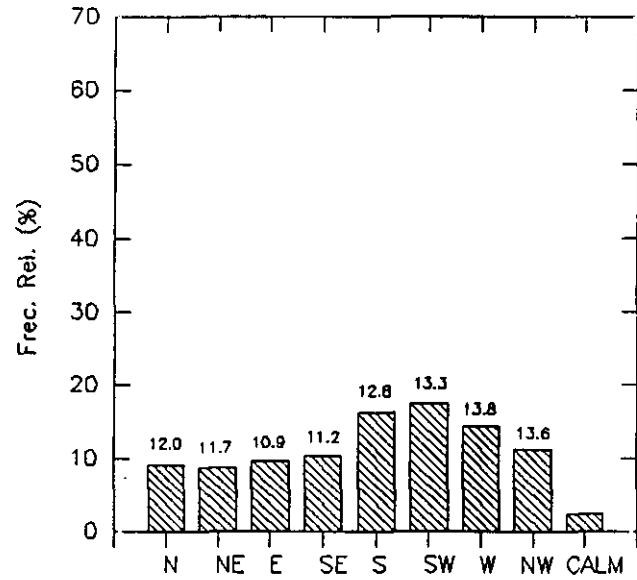


Fig 3.6 Distribución del viento Bermudas (las cifras sobre las columnas indican las velocidades medias para cada sector)

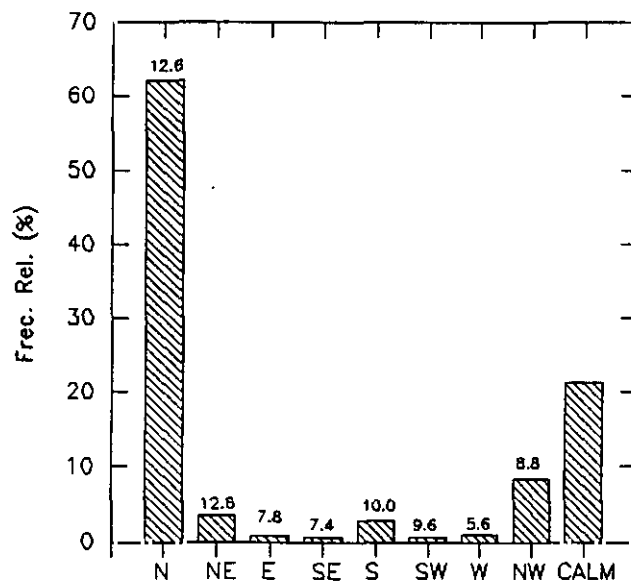


Fig 3.7 Distribución del viento en Taliarte (las cifras sobre las columnas indican las velocidades medias para cada sector)

distribución de ozono. Por otra parte, las masas de aire provenientes del S-SW, al proceder de latitudes inferiores, presumiblemente con un menor contenido de ozono (véase el caso de Barbados), explicarían el pico de 17.5 ppb de la distribución de ozono.

En el caso del observatorio de Taliarte la distribución del viento (Fig 3.7) es similar a la de Barbados ya que ambos lugares se encuentran fuertemente influenciados por la circulación del anticiclón atlántico. El máximo de frecuencia (70%) se da para vientos de componente norte, existiendo, asimismo, un porcentaje significativo de calmas (25%), que pueden asociarse a valores bajos de la concentración de ozono, siempre y cuando esta situación persista durante un cierto número de días. Al analizar la distribución de frecuencias del viento de la zona, hay que tener presente que la dirección del mismo, en el observatorio, está fuertemente afectada por la orografía de la isla, la cual desvía la dirección original de las masas de aire a dirección NNE e intensifica su velocidad. Una visión más detallada de la influencia de la procedencia del viento en los valores de ozono registrados, se encuentra en el trabajo de Valero et al (1992), los cuales han demostrado que las flujos procedentes del Atlántico Norte llevan asociados altas concentraciones de ozono, mientras que las concentraciones menores se dan

cuando las masas de aire proceden de regiones tropicales.

### 3.2 VARIACION ESTACIONAL

El comportamiento estacional es una de las características principales que presentan las series de ozono de la estaciones del Climatic Monitoring and Diagnostic Laboratory (CMDL/NOAA) estudiadas por Oltmans y Komhyr (1986). De forma análoga, la serie de ozono del observatorio de Taliarte muestra, al igual que las series de Bermudas, Barbados e Izaña, claros comportamientos estacionales.

La variación estacional del ozono superficial en Taliarte muestra una amplitud anual de aproximadamente 20 ppb, con un máximo primaveral (Fig 3.8), de unos 39 ppb en valor medio en los meses de Abril y Mayo. En verano las concentraciones que se registran toman valores que oscilan en torno a 30 ppb en valor medio. Las concentraciones estivales más bajas se han registrado en Septiembre, debido a una disminución de la frecuencia e intensidad de los vientos de componente norte (Sancho et al, 1992). Durante el otoño, se observa la existencia de un máximo relativo en Noviembre. Las mayores oscilaciones respecto a la media mensual ocurren durante los meses de Diciembre, Enero, Mayo y Junio.



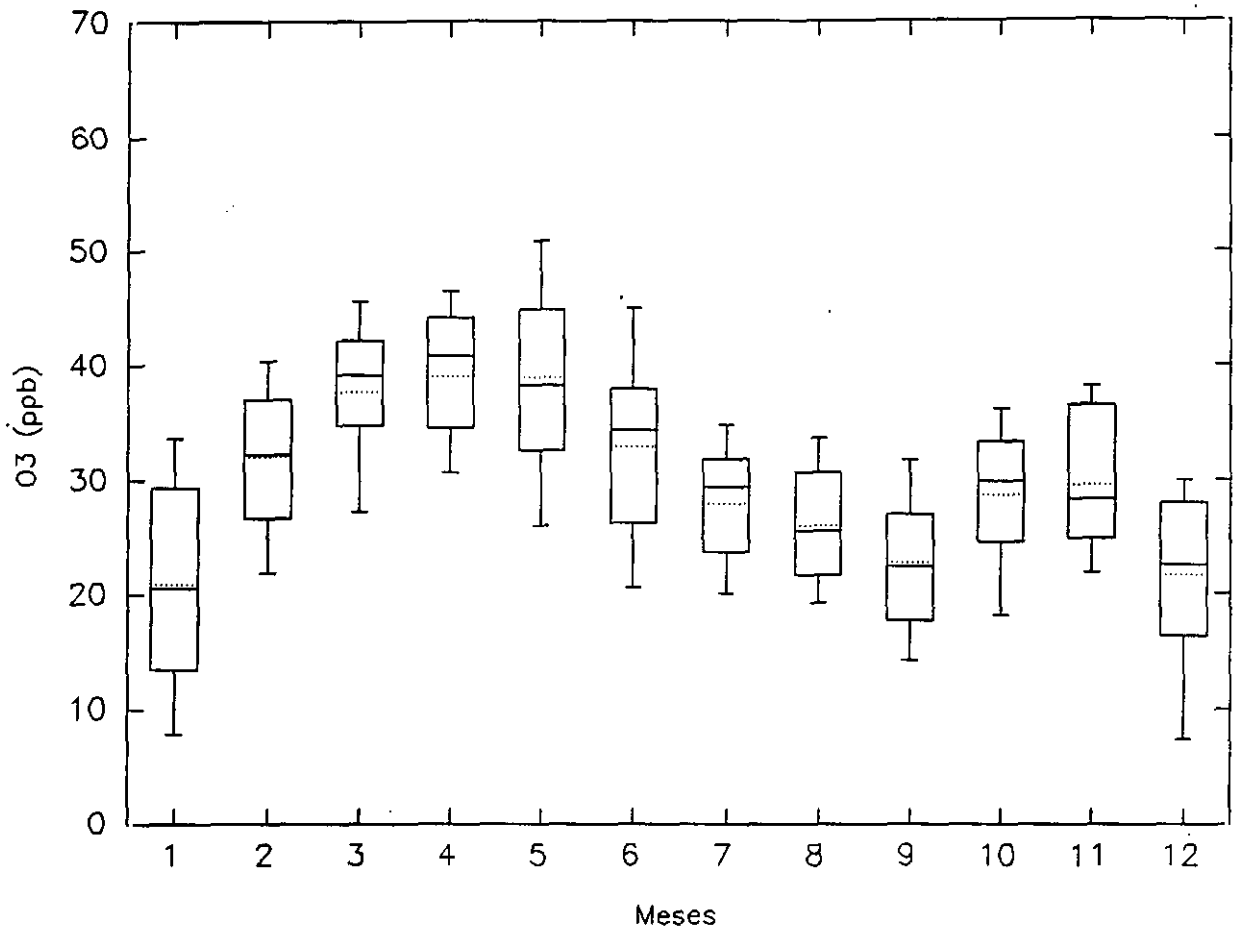


Fig 3.8 Diagrama de cajas (Percentiles 10, 25, 50, 75, 90) y media (línea de puntos) por meses para la serie de O<sub>3</sub> de Taliarte (Diciembre 1990– Julio 1992)

La estación de Izaña muestra en su evolución estacional (Fig 3.9) un máximo primaveral seguido de un paulatino descenso en las concentraciones de ozono durante el verano, apreciándose a continuación un máximo relativo durante el invierno, el cual se haya desfasado respecto al encontrado en la variación estacional de Taliarte. En lo que respecta a la dispersión de los datos por meses, se observa una menor variabilidad en Izaña que en Taliarte del ozono registrado en los meses de Enero y Diciembre, así como una importante dispersión de las concentraciones de ozono durante el verano. Por otra parte, se observa que la amplitud media anual es ligeramente inferior en el observatorio de Izaña (10-15 ppb) a la de Taliarte (20 ppb). La causa de esta diferencia, podría atribuirse a que durante los meses invernales las situaciones de calma o vientos del este-sureste favorecen una mayor influencia de los procesos fotoquímicos en Taliarte que en Izaña, dando lugar a concentraciones menores en la primera.

La Figura 3.10 muestra las curvas de evolución anual de los cuatro observatorios objeto de estudio. En ella puede verse cómo Taliarte y Bermudas presentan una oscilación anual muy similar, registrándose valores más bajos en Taliarte que en Bermudas durante el invierno, y mayores durante el verano, siendo esta característica explicable mediante las frecuencias de las distintas

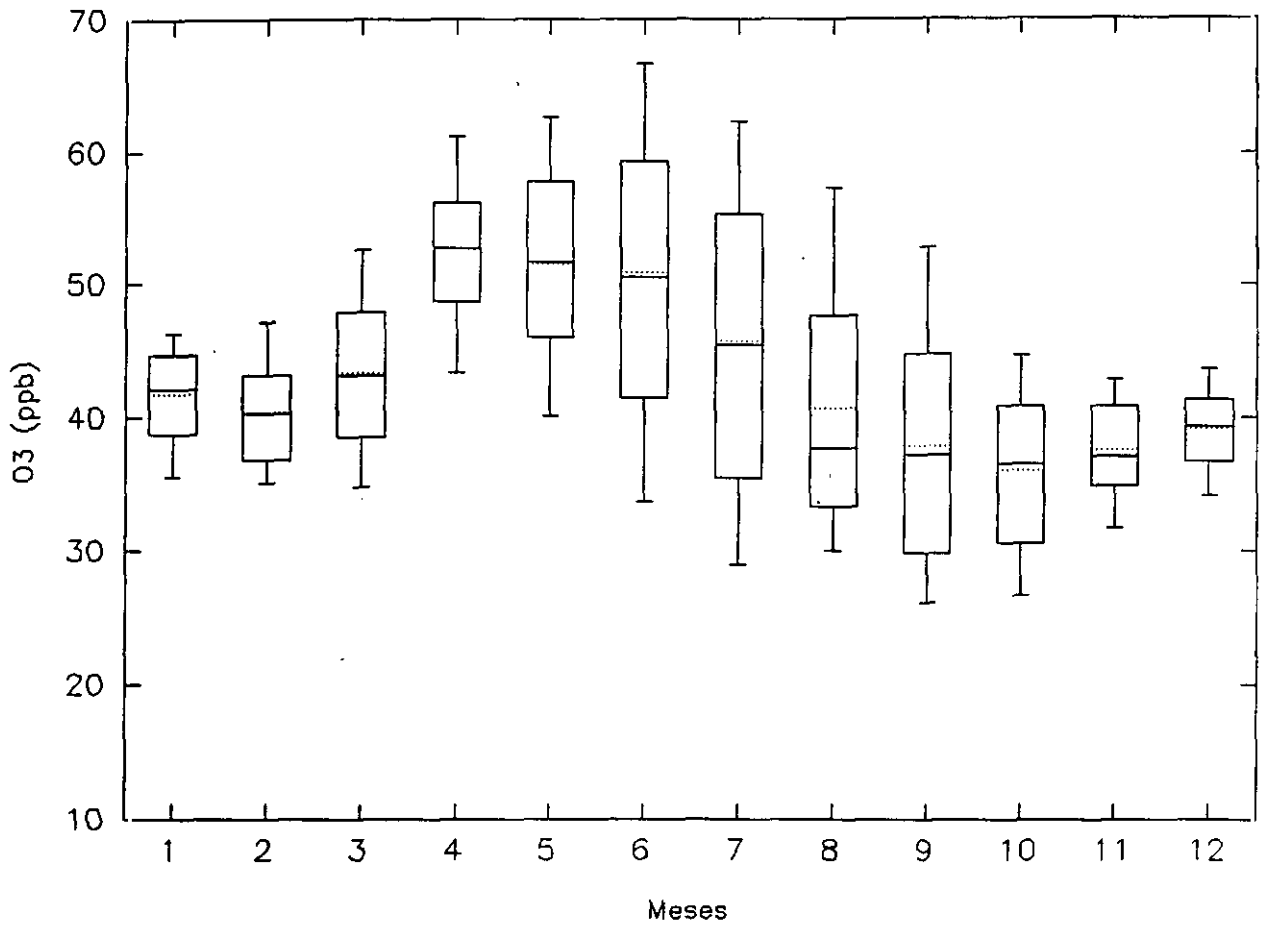


Fig 3.9 Diagrama de cajas (Percentiles 10, 25, 50, 75, 90) y media (línea de puntos) por meses para la serie de O<sub>3</sub> de Izaña (Mayo 1987– Diciembre 1990)

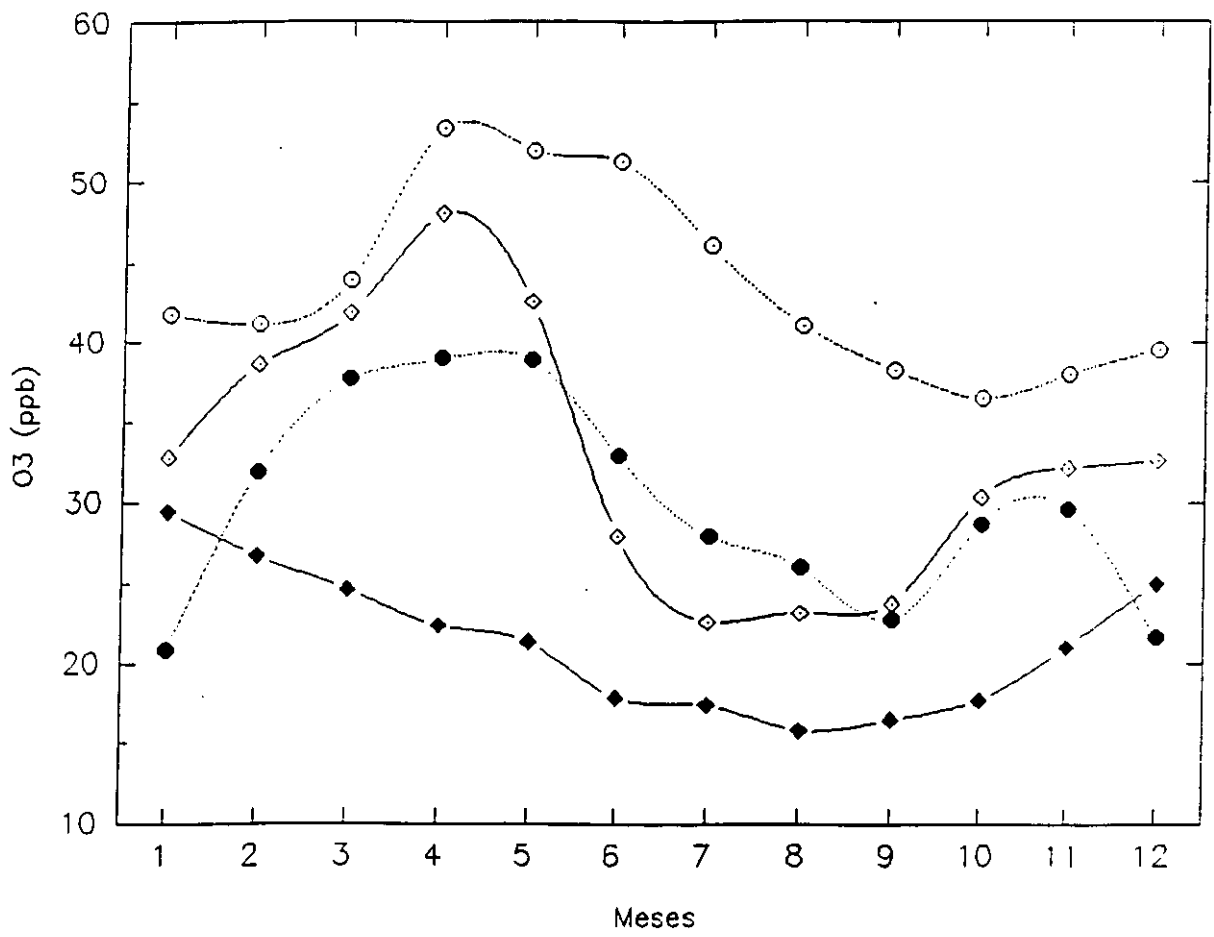


Fig 3.10 Variación estacional de las series de ozono superficial en

◇ Bermudas; ◆ Barbados; ○ Izaña; ● Taliarte

direcciones del viento en esas épocas del año para cada observatorio. En el caso de Bermudas, la frecuencia que presentan los vientos de componente W y NW (20%) es suficientemente importante como para explicar el mantenimiento de los niveles de ozono registrados durante el invierno. En este sentido, Miller y Harris (1985), a partir de estudios de retrotrayectorias, han descrito la posible influencia que los centros de contaminación situados en el continente americano tienen sobre Bermudas bajo estas condiciones. Durante el verano, la dirección predominante del viento pasa a ser S-SW, por lo que el aire será menos rico en ozono y sus precursores. En Taliarte, sin embargo, las concentraciones de ozono registradas durante el verano están más influenciadas por vientos que soplan desde latitudes supuestamente contaminadas (alisios del NE) que durante el invierno, en que está más expuesto a vientos de régimen local o de latitudes inferiores (Sancho et al, 1992). Por otra parte, la aparición del máximo primaveral está desfasada entre las dos estaciones, dándose un mes más tarde en Taliarte. Esto, al igual que el hecho de que el valor medio de las concentraciones en Bermudas sea ligeramente superior al de Taliarte, puede deberse a la diferencia de latitud (Logan, 1985). Por último, se encuentra para las dos estaciones un aumento de las concentraciones durante el otoño.

Respecto a la estación de Izaña, la diferencia fundamental que presentan las dos estaciones anteriores radica en el valor de sus concentraciones medias, siendo mayor en Izaña debido a su distinta altitud y posición respecto a la inversión producida por el alisio. No obstante, se puede observar que el máximo primaveral es más extenso en esta última, pudiendo llegar a abarcar algo más de dos meses. En cualquier caso, este comportamiento puede ser un efecto de la variabilidad interanual observada en Izaña, pues los máximos no coinciden siempre en el mismo mes año tras año.

La estación de Barbados presenta un comportamiento bastante distinto del resto de las estaciones estudiadas, ya que no alcanza un máximo durante la primavera, sino que las concentraciones más altas de ozono se registran durante el invierno. Savoie et al (1992) atribuyen este máximo a cambios en las situaciones sinópticas que rigen el transporte a larga distancia. Unido a esto, se considera que la quema del bosque tropical, con las consiguientes emisiones de CO y NO<sub>x</sub> podría suponer un posible potenciador de la producción fotoquímica de ozono en esa zona durante los meses invernales (Kirchhoff et al, 1988; Richardson et al, 1991).

Por último, atendiendo a los valores medios

registrados en los cuatro observatorios, así como a las diferencias en sus respectivos ciclos estacionales, se pone de manifiesto la existencia de un aumento de las concentraciones de ozono según aumenta la latitud, es decir, de un gradiente latitudinal, el cual también explicaría los desfases observados en los máximos primaverales (Levy II, 1988).

### 3.3 VARIACION DIARIA

La variación diaria de los registros de ozono puede darnos cierta información acerca de las influencias externas a las que éstos están sometidos, tales como variables meteorológicas o reacciones fotoquímicas con otros gases contaminantes (Angle y Sandhu, 1989). En el caso de la estación de Izaña no ha sido posible conseguir la información relativa a los datos horarios correspondientes al período de estudio, por no estar publicados, por tanto el estudio se restringirá a las variaciones observadas en Taliarte y su comparación con los días medios obtenidos para los observatorios de Bermudas y Barbados.

Atendiendo a la evolución diaria observada de las concentraciones de ozono en Taliarte puede constatarse una clara diferencia en ésta dependiendo de que exista un

predominio de vientos de componente norte (producidos por el giro que induce la orografía de la isla en los vientos alisios), con velocidades bastante elevadas, o bien, de la existencia de regímenes de brisas marinas. En la Figura 3.11 se muestra la evolución de la curva de ozono observada para un día típico con predominio de brisa, el cual suele llevar asociados valores relativamente bajos de la velocidad del viento. En esta situación se observa un máximo relativo nocturno (sobre las 5 LST), seguido de una caída de los valores de la concentración de ozono a primeras horas de la mañana (entre las 7 y 9 de la mañana). Dicho máximo, se puede atribuir a fenómenos de transporte debido a la brisa de tierra, la cual podría llevar hasta la costa ozono generado en el interior de la isla por reacciones fotoquímicas (Samson, 1978). Durante las horas centrales del día, se encuentra la existencia de un máximo que se extiende hasta la puesta de Sol, momento en el cual las concentraciones descienden notablemente. El máximo diurno podría estar producido por generación fotoquímica "in situ", favorecida por las características generales atmosféricas, es decir, vientos poco intensos y días despejados.

En el caso de días en que los vientos predominantes sean los alisios (Fig 3.12), con velocidades asociadas bastante altas, la forma que presenta la curva de evolución



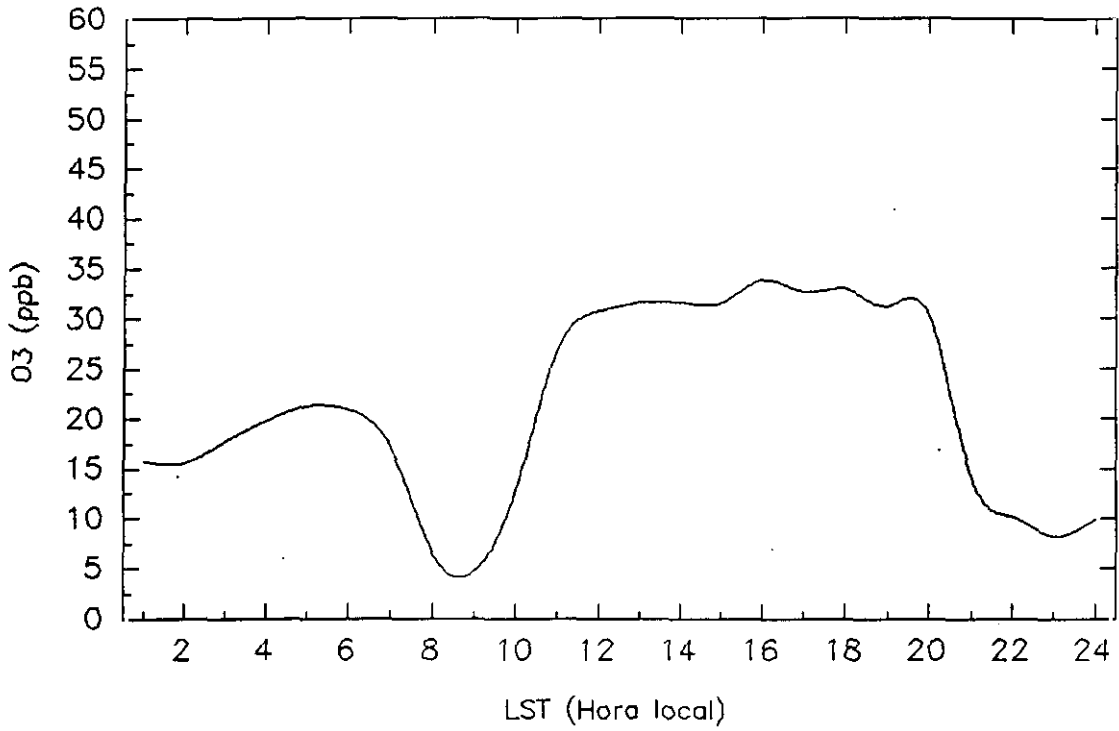


Fig 3.11 Variación diurna en situación de brisa

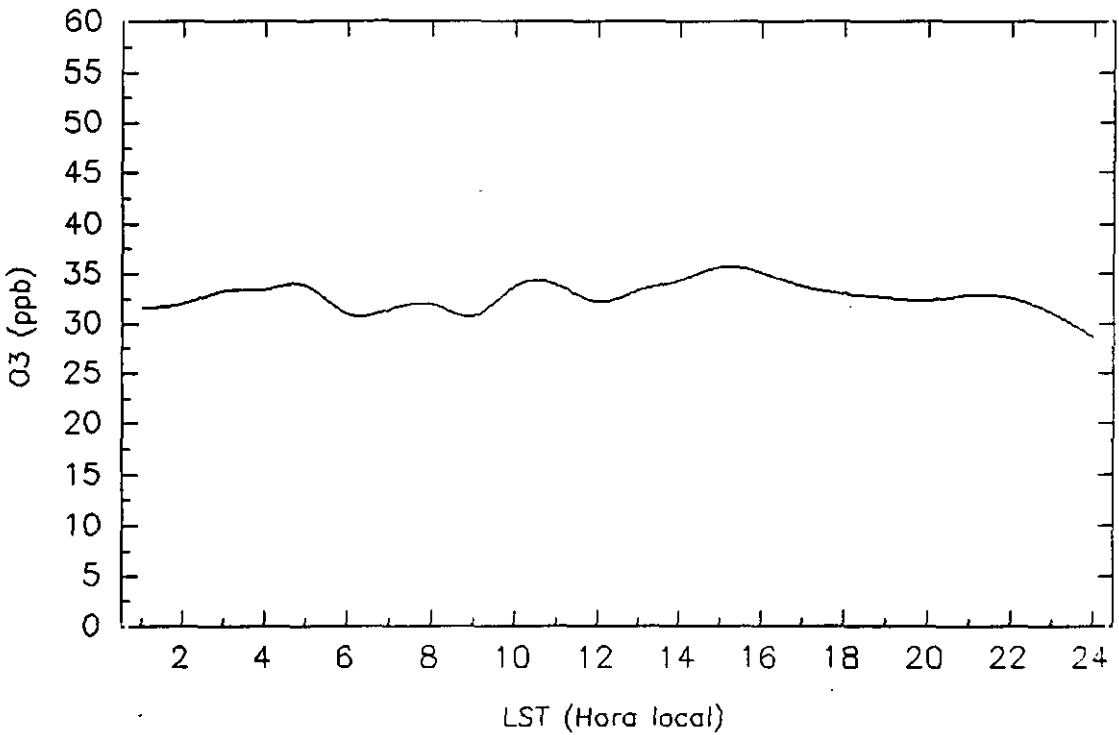


Fig 3.12 Variación diurna en situación de alisios

diaria observada es muy diferente a la anteriormente descrita, dándose durante casi todo el día concentraciones casi constantes en torno a 30 ppb. De este resultado se puede inferir que bajo situación de alisios los procesos de generación y destrucción fotoquímica han de minimizarse notablemente. Por otro lado, dada la alta frecuencia que presenta este tipo de situación, parece lógico que el valor medio de ozono (ver Tabla 3.1) sea semejante a los valores registrados bajo esta situación.

La evolución diaria de cada mes e incluso anual dependerá de la frecuencia relativa con que se dé cada situación de las anteriormente descritas. Esta frecuencia de aparición de cada régimen puede relacionarse razonablemente con la climatología del alisio de Canarias, según la cual se considera que a partir de Febrero empieza la que se suele denominar "estación del alisio", alcanzando su máxima estabilidad en los meses de Julio y Agosto (Font, 1956). De esta forma, el día medio del mes de Enero (Fig 3.13a) muestra un perfil muy similar al descrito para una situación de brisa (el régimen de alisios no es dominante). Sin embargo, se observa que para el mes de Mayo (Fig 3.13b), este perfil se suaviza, haciéndose menores las oscilaciones en torno a la media. Este efecto se hace mucho más evidente en Julio (Fig 3.13c), en el que dichas oscilaciones se corresponden bastante bien con el patrón

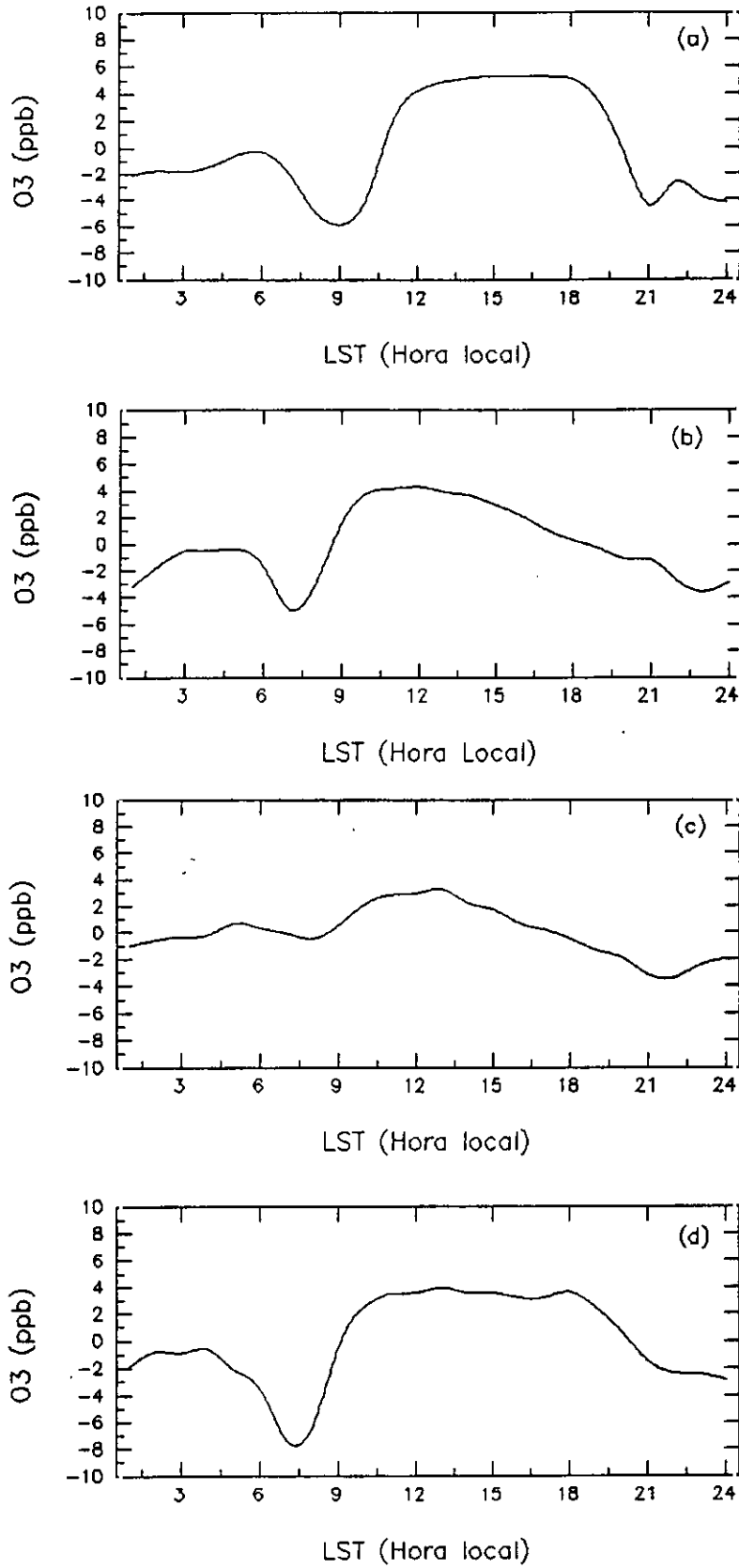


Fig 3.13 Variación diaria promedio de O<sub>3</sub> en Taliarte; (a) Enero; (b) Mayo; (c) Julio; (d) Septiembre

descrito para la situación de alisio; precisamente durante este mes la persistencia de los vientos de componente Norte es muy alta. Durante el mes de Septiembre, el régimen de alisios suele interrumpirse, quedando la zona de muestreo expuesta a vientos de procedencias diversas. Es bajo esta circunstancia cuando la forma del día medio (Fig 3.13d) vuelve a presentar un perfil más parecido al caracterizado por la Fig 3.11, el cual se mantendrá durante los meses de otoño-invierno hasta el restablecimiento del régimen de alisios.

La variación media diaria para el período completo de estudio se presenta en la Fig 3.14. En esta puede verse que aunque la variación frente al nivel medio no es tan importante como en el caso de una situación de brisa, aparecen un máximo diurno y un máximo relativo nocturno y, de forma análoga a lo que allí ocurría, se observa un descenso de las concentraciones al amanecer (presentándose la mayor dispersión de los valores registrados) y a la puesta del Sol. En el máximo diurno (mucho más extenso que el nocturno), es destacable la mayor dispersión de los valores registrados entre las 13 y las 18 horas. A la vista de estos resultados, podemos postular que la variación media diaria en la zona presenta una mezcla de los dos comportamientos más característicos, esto es, las que hemos denominado "situaciones de brisa y de alisio".

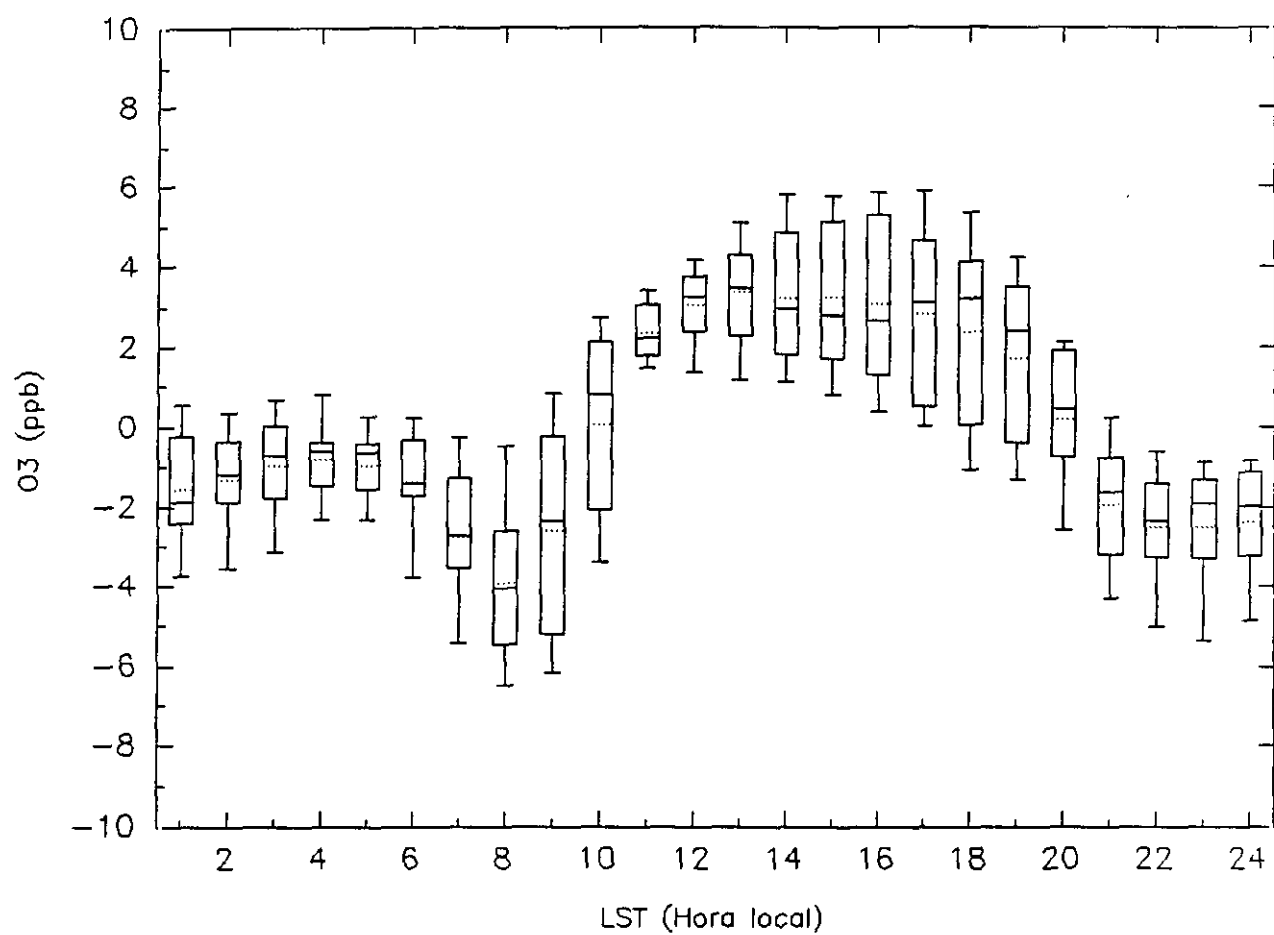


Fig 3.14 Diagrama de cajas (Percentiles 10, 25, 50, 75, 90 y media) de la variación media diaria de  $O_3$  en Taliarte.

El ciclo diario encontrado para el observatorio de Taliarte difiere en gran medida del descrito por Oltmans y Levy II (1992) para Bermudas y Barbados, en los cuales se encuentra un máximo a primeras horas de la mañana (aproximadamente a las 8:00 LST) y un mínimo a las 6:00 LST, siendo la amplitud de dicha oscilación de 2 ppb aproximadamente. Esta amplitud supone un 17% de la variación estacional y un 10% del valor medio anual en el caso del observatorio de Barbados, mientras que para Bermudas, su oscilación diaria representa un 6.5% en ambos casos. En contraste con estos datos, la amplitud de la oscilación diaria del ozono de Taliarte, 6 ppb, (Fig 3.14) representa un 30% de la variación estacional y un 20% del valor medio anual. Estos resultados nos muestran que el comportamiento general de los registros de ozono de Taliarte se encuentran más influidos por la oscilación diaria que en los otros dos observatorios. Oltmans y Levy II (1994), han sugerido que tanto en Bermudas como en Barbados la variación diaria de ozono podría estar asociada a procesos de destrucción fotoquímica de este gas. En Taliarte, se puede también considerar la existencia de procesos fotoquímicos, si bien la importancia relativa de éstos parece mayor (fundamentalmente bajo predominio de situación de brisas), lo cual se refleja en la mayor amplitud del ciclo diario.

## **CAPÍTULO IV**

#### IV.- ESTUDIO DE LAS VARIACIONES TEMPORALES DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO EN TALIARTE

El estudio que se realiza en este capítulo, trata de encontrar las causas que explican la variabilidad de las concentraciones de ozono registradas en el observatorio de Taliarte, atendiendo, fundamentalmente, a aquéllas que estén relacionadas con variables meteorológicas. El capítulo está estructurado de forma que, como primera aproximación a dicha variabilidad, se consideran las componentes periódicas de las series objeto de estudio a partir de métodos espectrales clásicos. Sin embargo este tipo de análisis, no da cuenta de cómo es la respuesta de los valores de ozono registrados en relación con forzamientos que no atiendan a una periodicidad fija. Por tanto, resulta conveniente abordar, con el aparato matemático adecuado, las variaciones en la concentración de este gas que obedezcan a comportamientos no periódicos en la atmósfera. Con este fin, en la segunda parte de este capítulo se trata de detectar y analizar estos comportamientos aperiódicos, que probablemente están



relacionados con distintas situaciones sinópticas que afectan a la región durante el período de muestreo, así como los fenómenos de transporte asociados, utilizándose para ello técnicas de análisis como el cálculo de retrotrayectorias.

#### **4.1. VARIABILIDAD DEL OZONO EN TALIARTE: ANALISIS ESPECTRAL.**

Los análisis que se realizan en esta parte de la memoria se restringirán principalmente al comportamiento del ozono en la estación de Taliarte. No obstante, antes de iniciar nuestro estudio, conviene inspeccionar la forma que presenta la serie de ozono de Izaña durante el período común en el que se realizaron medidas en ambos observatorios, con el propósito de comprobar si es posible generalizar los resultados que se obtengan, a partir de la serie de Taliarte, a toda la zona de Canarias.

La Figura 4.1a muestra la evolución temporal del ozono medido en ambas estaciones. En ella se observa que salvo en los primeros días registrados (Diciembre de 1990, Enero del 91, con predominio de vientos locales poco

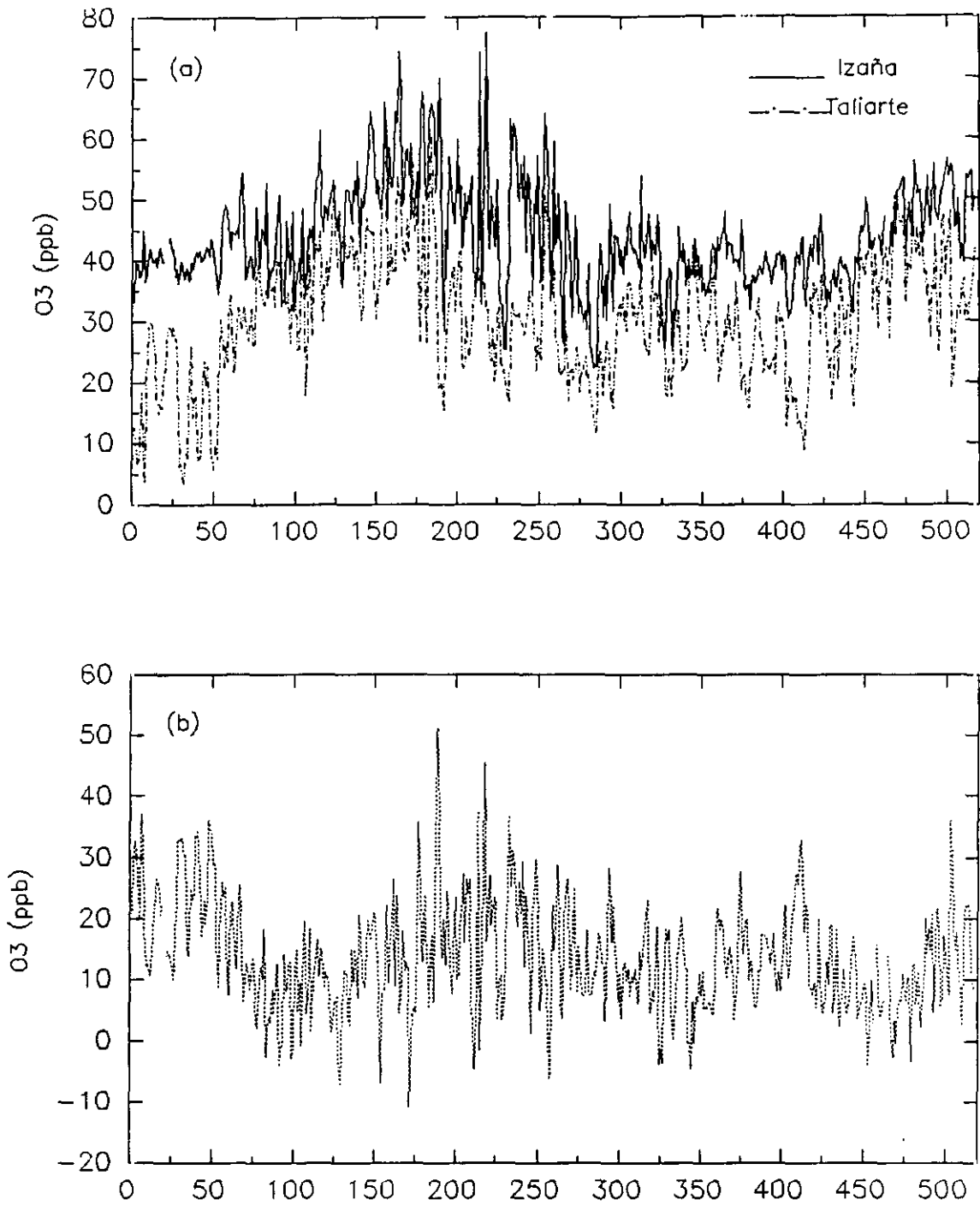


Fig 4.1 (a) Evolución temporal de las series de ozono de Taliarte e Izaña; (b) Serie de diferencias entre las concentraciones de ozono medidas en Izaña y Taliarte ( $[O_3]_{Izaña} - [O_3]_{Taliarte}$ ).

intensos) ambas series presentan un cierto paralelismo, presentando sus picos estacionales al unísono, así como sus valores mínimos. La diferencia principal entre ellas radica en la existencia de una mayor concentración de ozono en Izaña, con un valor promedio de la diferencia entre ambos observatorios de 14 ppb, la cual, como ya se dijo en el capítulo anterior, es en gran medida atribuible a la diferencia de altitudes entre los dos observatorios (Peake y Fong, 1990). Por otra parte, si se considera la serie de diferencias entre ambos observatorios (Fig 4.1b), puede comprobarse un marcado carácter estacional de la misma. Esto parece indicar que los procesos subyacentes a este ciclo no afectan de igual modo a ambos observatorios, dando lugar a diferencias no constantes, habiéndose constatado experimentalmente que las mayores diferencias se dan durante los inviernos y los veranos.

Siguiendo con el estudio comparativo entre ambas series, es destacable que la característica principal del espectro de la serie de ozono de Taliarte (Fig 4.2a), al igual que el correspondiente a la serie del observatorio de Izaña (Fig 4.2b), es la existencia de un predominante ciclo estacional, que en el capítulo anterior ya ha sido descrito de forma cualitativa. Sin embargo, es posible que la alta densidad espectral normalizada asociada a este período

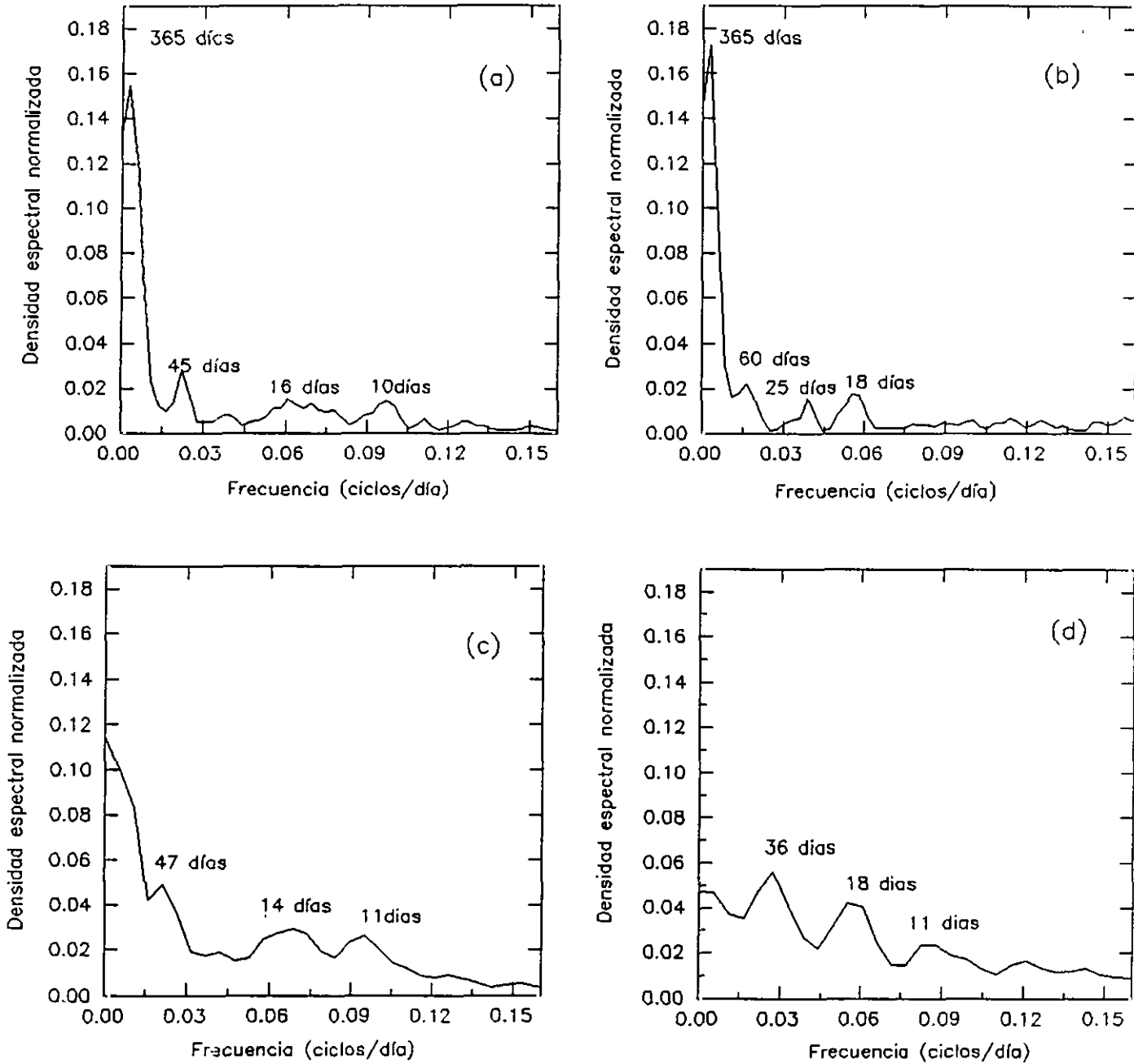


Fig 4.2: Espectro de la serie de ozono de: (a) Taliarte; (b) Izaña. Espectro de la serie desestacionalizada de: (c) Taliarte; (d) Izaña.

(0.16 para Taliarte y 0.17 para Izaña) enmascare otras periodicidades que bien pudieran ser representativas de las fluctuaciones en la concentraciones de este gas. Para poder determinar la existencia de dichos períodos se ha eliminado la componente estacional de la serie, mediante el ajuste a una función sinusoidal. Posteriormente se ha llevado a cabo un análisis espectral de la serie resultante una vez suprimida dicha componente.

El espectro de la serie desestacionalizada de Taliarte (Fig 4.2c), presenta su densidad espectral distribuida en una amplia gama de frecuencias, lo cual indica la existencia de ciertos comportamientos aperiódicos (Elsner y Tsonis, 1992). No obstante, de toda esta "amalgama" de frecuencias, son destacables, por su mayor densidad espectral asociada, los períodos correspondientes a 47 días y a una banda entre 14 y 11 días. Una distribución espectral similar se encuentra en el espectro de la serie desestacionalizada de Izaña (Fig 4.2d), con menores valores en el rango de baja frecuencia del espectro.

Para concluir el estudio de los espectros de ambos observatorios, utilizaremos el análisis crospectral (Jenkins y Watts, 1968), el cual nos da idea de la relación

existente entre los espectros de ambos observatorios. Los espectros cruzados contienen dos tipos diferentes de información sobre la dependencia entre dos variables. La primera es el espectro de coherencia que mide la correlación entre ambas en cada frecuencia, y la segunda es el espectro de fase que mide la diferencia de fase entre los dos procesos en cada frecuencia. Hay que hacer notar que la *interpretación física* de los crospectros sólo tiene sentido para aquellas bandas espectrales en las cuales las series en estudio presentan una densidad espectral significativa. Básicamente el análisis crospectral se obtiene mediante la transformada de Fourier de la función de cros covarianza.

En la Figura 4.3 se muestra la función de coherencia espectral entre las series sin desestacionalizar de ambos observatorios. En ella se observan altos valores de coherencia en el ciclo estacional, así como en las bandas espectrales centradas en 18 y 11 días, esto indicaría que los procesos asociados a estas frecuencias afectan de modo similar a ambos observatorios, si bien su respuesta presentará ciertas características diferenciadoras de carácter local. En el resto de frecuencias la coherencia deja de ser significativa, lo que refleja el carácter local de las variaciones de ozono a más corto plazo.

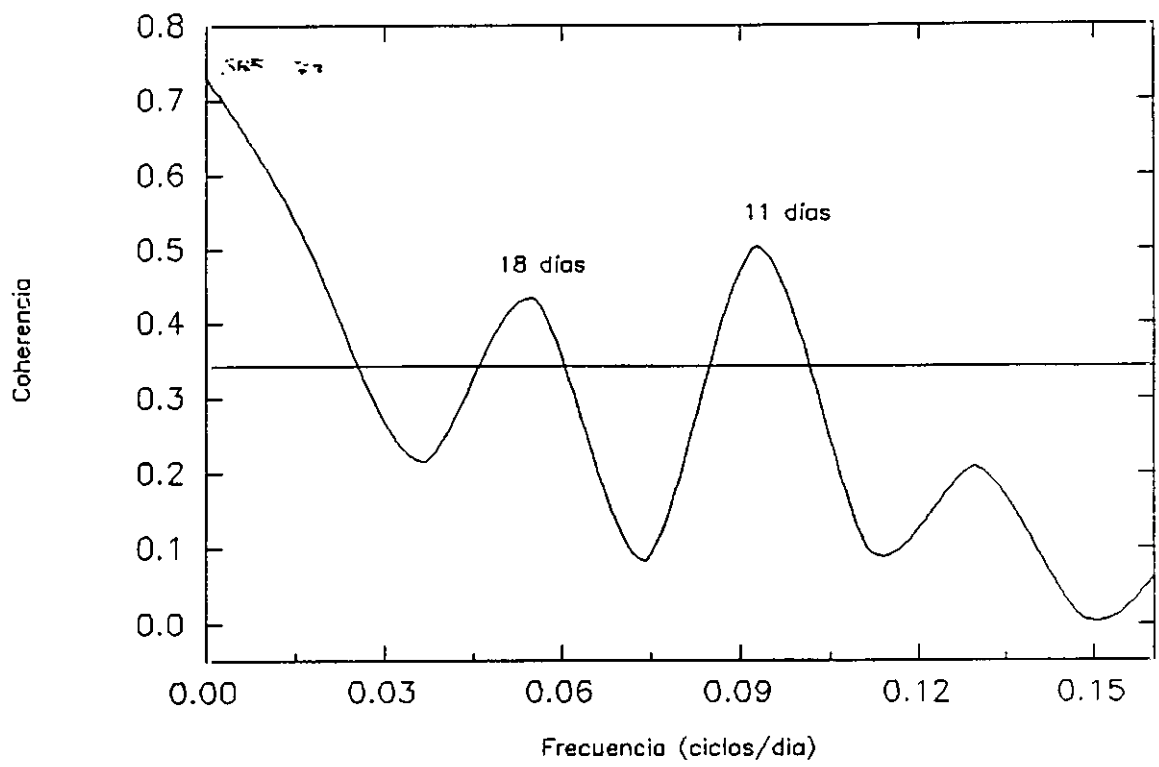


Fig 4.3 Coherencia espectral entre las series de concentración de ozono de Izaña y Taliarte.

Consecuentemente, los resultados relativos a las bandas anteriormente citadas que se obtengan en el estudio de la serie de Taliarte podrán, cualitativamente, extrapolarse al comportamiento de la serie de ozono en Izafía.

La pregunta inmediata que cabe hacerse es si las variaciones periódicas detectadas del ozono, pueden ser explicadas a partir de comportamientos similares de ciertas variables meteorológicas. Con el fin de encontrar estas relaciones, se han seleccionado las series de presión en superficie (Fig 4.4a), espesor de la capa entre 850 y 1000 hPa (Fig 4.4b), componentes zonal y meridional de la velocidad del viento (Figs 4.4d y 4.4e), y el índice de estabilidad por ascenso forzado (Lifted Index, LI,) (Fig 4.4c). Este último, se define como la diferencia entre la temperatura en 500 mb de la curva de estado ( $T_{500}$ ) y la que tendría una burbuja de aire que ascendiera adiabáticamente hasta su condensación (Nivel de Condensación por ascenso Forzado, NCA) y posteriormente evolucionase desde este nivel por vía pseudoadiabática hasta 500 mb ( $T'_{500}$ ). Es decir:

$$LI = T_{500} - T'_{500}$$

En consecuencia, la atmósfera será inestable (estable) para



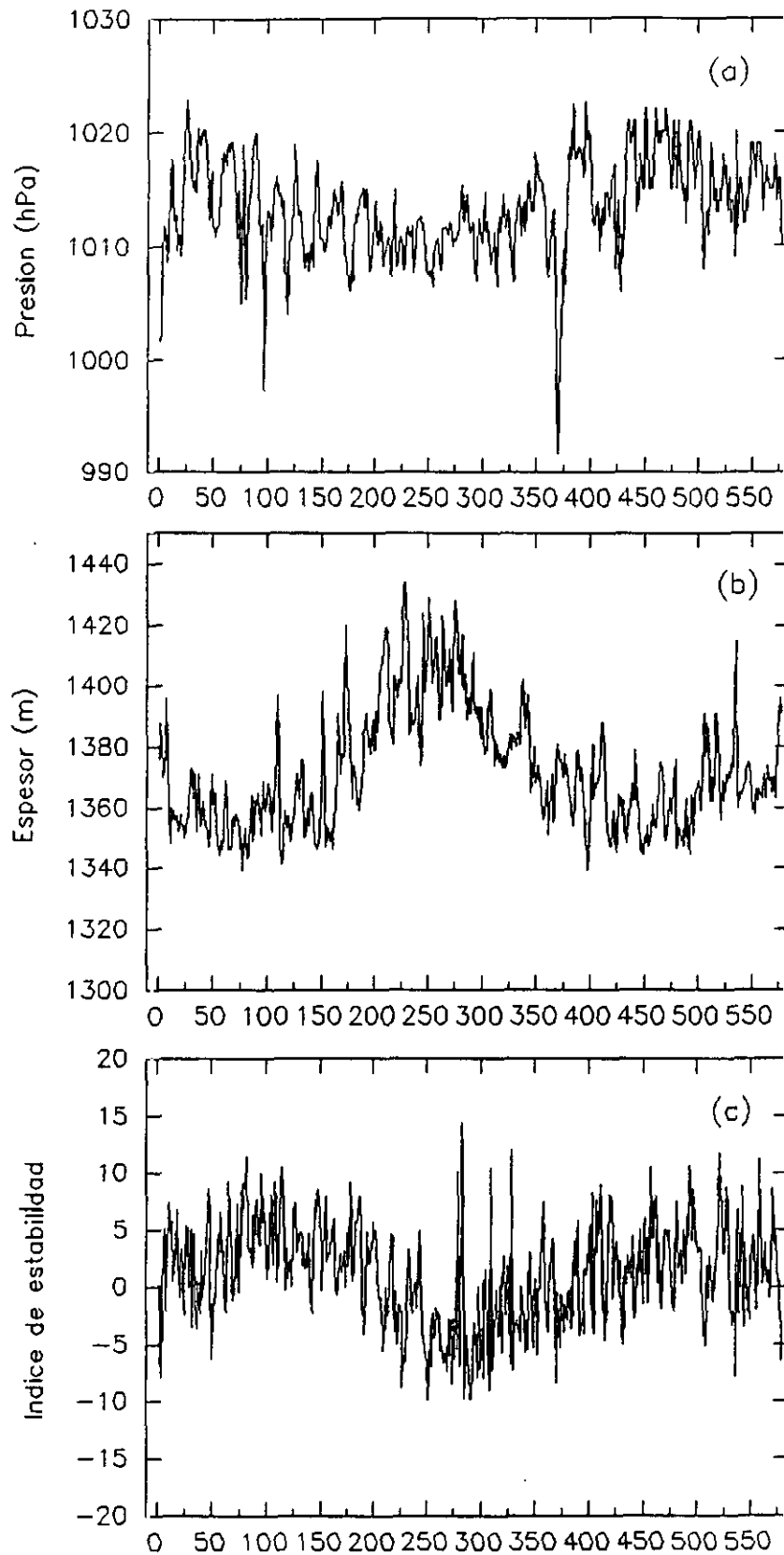


Fig. 4.4 Evolución temporal durante el periodo de estudio de: (a) Presión en superficie; (b) Espesor de la capa 850–1000 hPa; (c) Índice de estabilidad (LI).

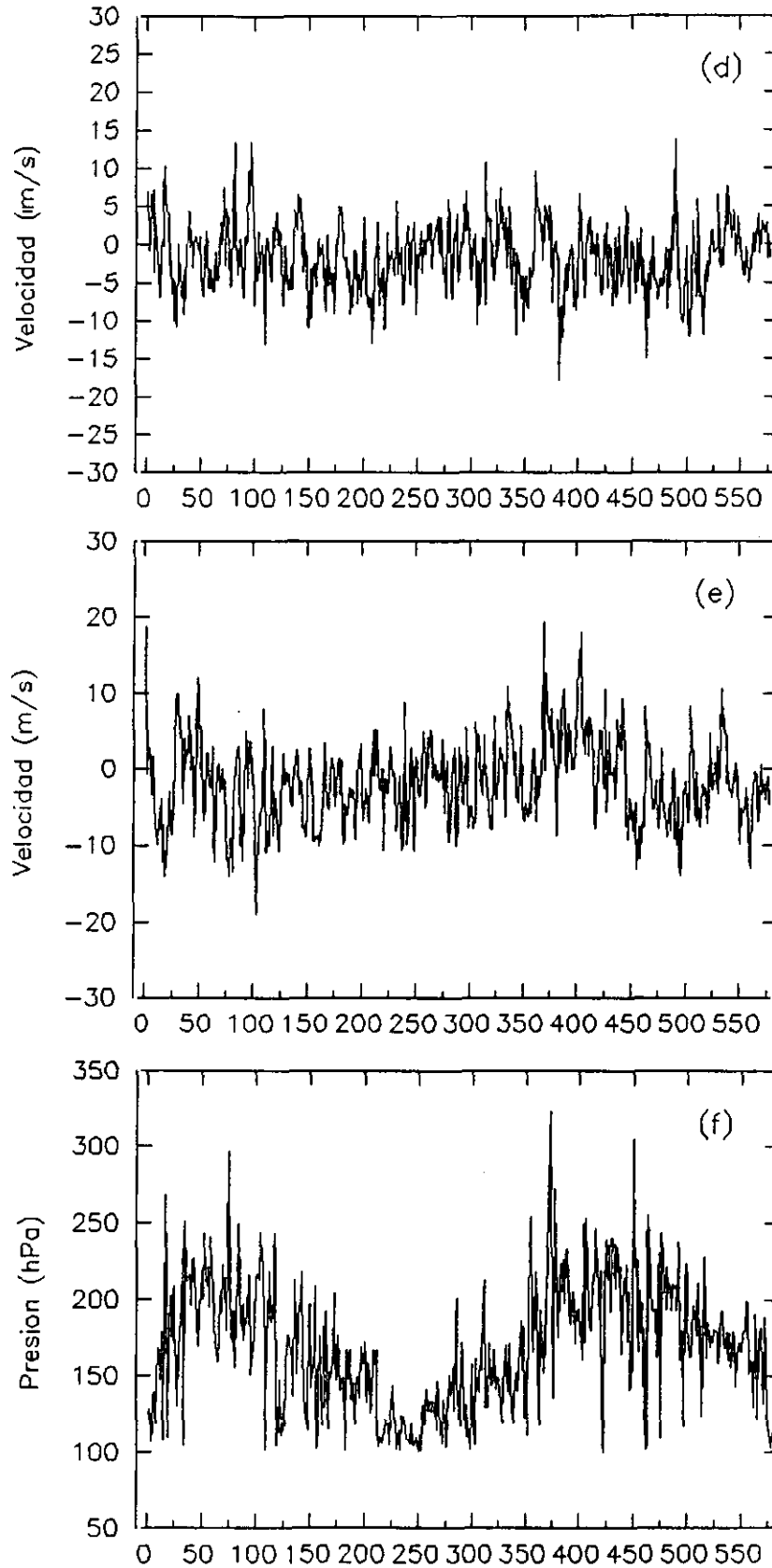


Fig 4.4 Evolución temporal durante el periodo de estudio de: (d) Componente zonal del viento; (e) Componente meridional; (f) Presión en la tropopausa.

valores negativos (positivos) de este índice (Bluestein, 1993).

La elección de variables meteorológicas de marcado carácter dinámico como la presión, los espesores y la velocidad del viento se debe a que parece razonable pensar que exista una relación entre las concentraciones ozono y procesos dinámicos, especialmente a escala sinóptica, en la zona. Relaciones similares han sido descritas por Proyou et al, 1991, en lo referente a la relación entre la variabilidad del ozono y la dirección del viento. Asimismo, mediante el índice *LI*, se pretende analizar la posible relación entre el ozono y el estado termodinámico de la atmósfera. Por último, también se ha elegido para nuestro estudio los valores de presión en la tropopausa (Fig 4.4f), ya que esta variable podría darnos información sobre las intrusiones de masas de aire desde la estratosfera y su influencia sobre los registros de ozono en superficie. Los valores de esta variable han sido obtenidos a partir de datos de sondeos de Tenerife.\*

---

\* La tropopausa se define como el nivel más bajo en el que el gradiente vertical de temperatura es inferior o igual a  $2^{\circ}\text{C/Km}$ , con la condición de que el gradiente medio entre ese nivel y un nivel superior cualquiera que diste menos de 2 Km no sobrepase  $2^{\circ}\text{C/Km}$  (OMM, 1970).

#### 4.1.1. Análisis espectral de las variables meteorológicas

La característica común a los espectros de las distintas variables utilizadas (no presentados en la memoria), es la apariencia "ruidosa" de éstos, así como el marcado ciclo estacional que presentan. Debido a la fuerte densidad espectral asociada a dicho ciclo, se han desestacionalizado las distintas series meteorológicas para poder estudiar con más detalle los distintos espectros, análogamente a como se hizo con las series de ozono.

Los espectros desestacionalizados, están representados en las Figuras 4.5a, a 4.5f. Como característica más destacable en todos ellos cabe resaltar, en primer lugar el alto porcentaje de varianza asociado a valores menores de 0.15 ciclos/día. En segundo lugar, la gran dispersión de la densidad espectral entre las distintas frecuencias dentro de esta banda. Y por último, la aparición recurrente de valores de densidad espectral alta alrededor de los períodos de aproximadamente 35, 18 y 10 días, además del residuo a largo plazo (lag 0). Por otra parte, destacaremos la relativa similitud de los espectros de presión, espesor y viento, debida a que estas variables son, en gran medida, manifestación de la circulación

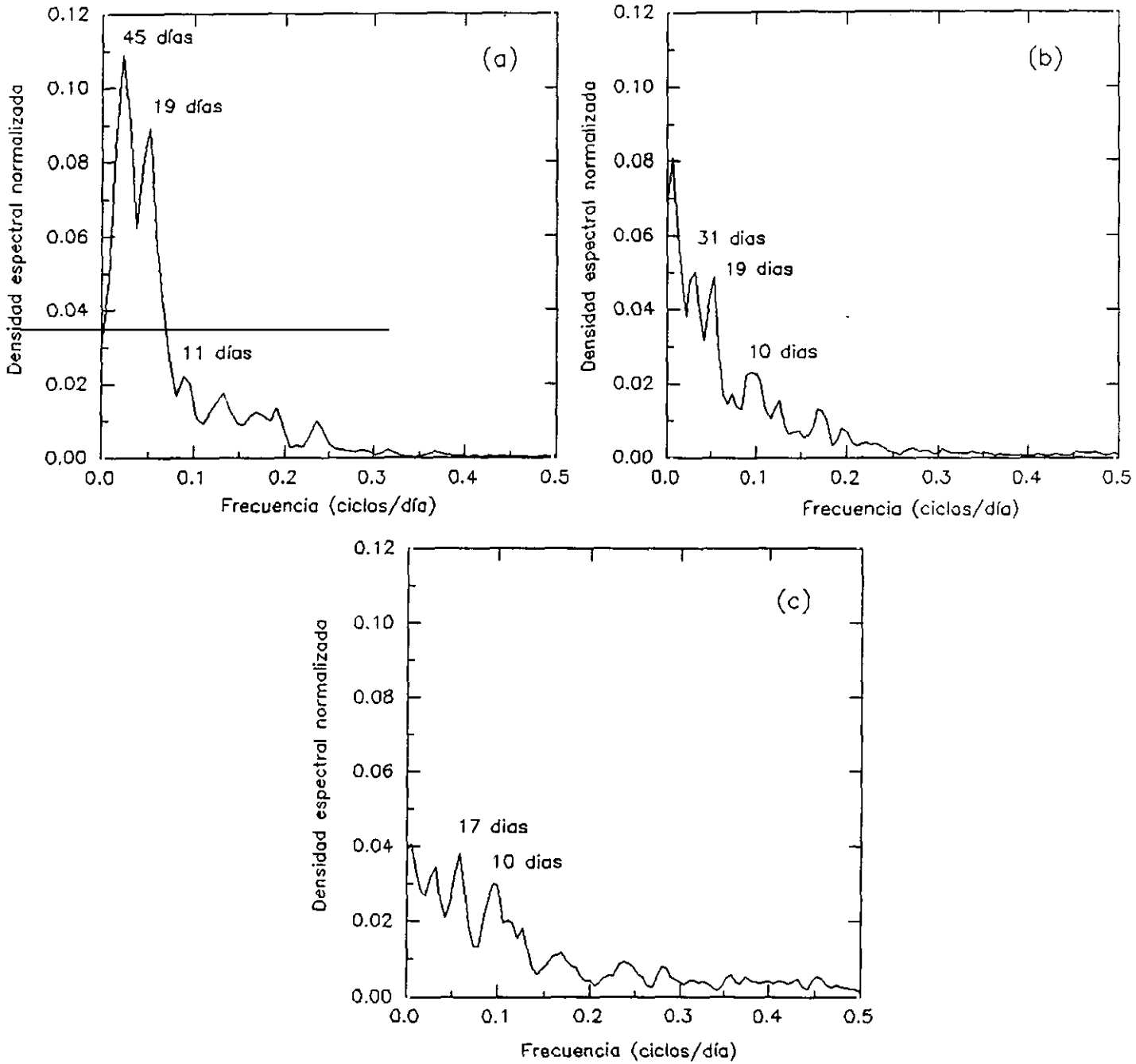


Fig 4.5 Espectro de la serie desestacionalizada de: (a) Presión en superficie; (b) Espesor en la capa 850-1000 hPa; (c) Índice de estabilidad (LI).

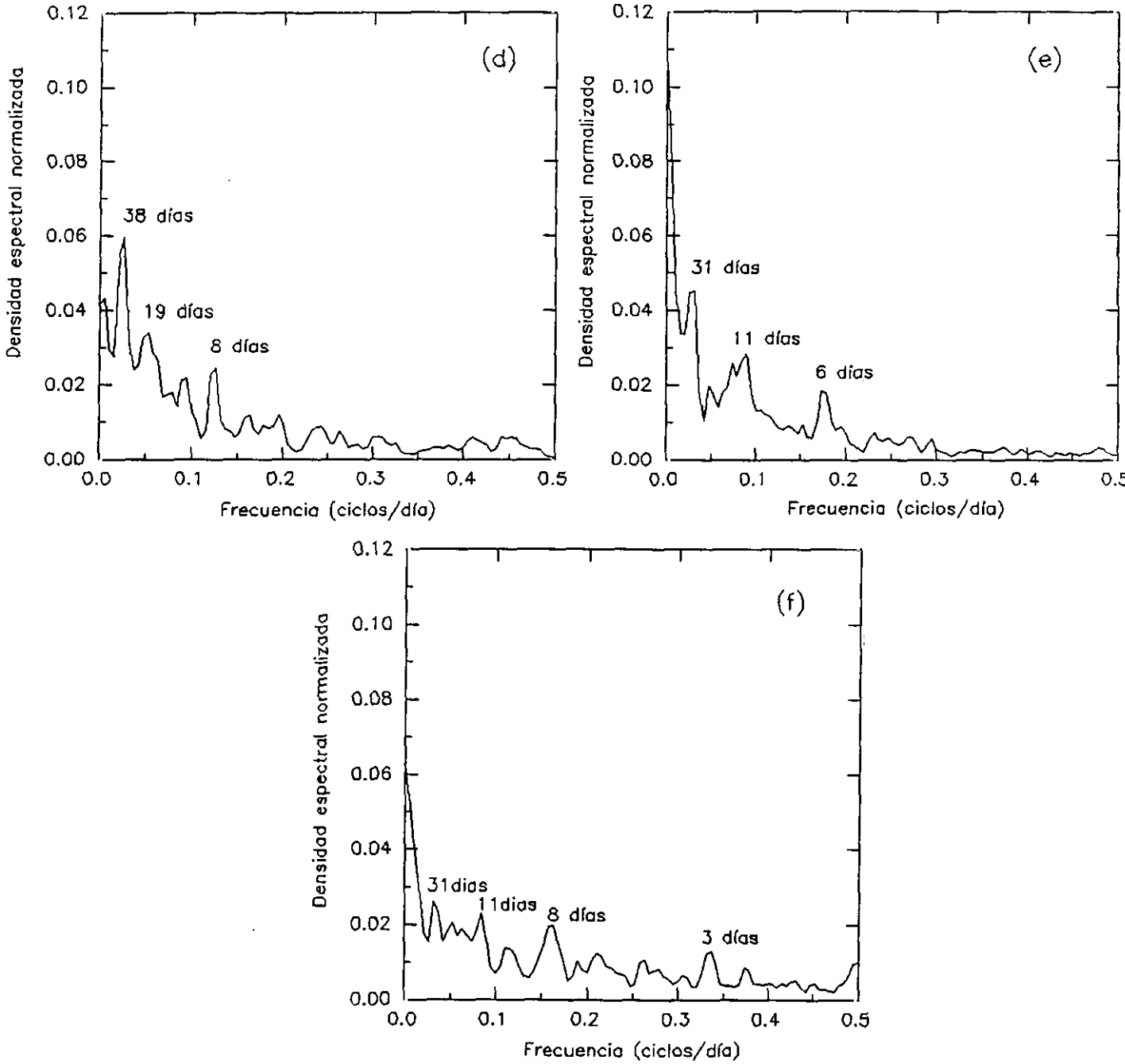


Fig 4.5 Espectro de la serie desestacionalizada de: (d) Componente zonal del viento; (e) Componente meridional del viento (f) Presión en la tropopausa.

atmosférica, y por tanto reflejan las características temporales de dicha circulación.

En lo que respecta a la relación entre las componentes del viento y el ozono, se ha comprobado, mediante la estimación de la función de correlación cruzada (fcc), que la componente meridional es la que presenta una mayor relación con la variabilidad de este último. Se encuentra que existe una correlación de  $-0.4$  entre estas dos variables en el lag 1, lo cual significa que los valores altos de ozono se asocian a la dirección norte del viento ( $v < 0$ ), persistiendo estos durante un día después de haberse dado esa situación. Esta circunstancia ya había sido intuida en nuestro análisis cualitativo respecto a la forma de las distribuciones del viento y el ozono (Capítulo III). En lo referente a la componente zonal, la correlación es prácticamente despreciable. Estos resultados prácticamente se repiten si estimamos la fcc entre las componentes del viento y el resto de las variables dinámicas. Es por esto, que en los análisis posteriores, al referirnos a la variabilidad respecto al viento nos referiremos a las relaciones con la componente meridional del viento.

#### 4.1.2. ANALISIS CROSS-ESPECTRAL

Los espectros cruzados entre las series desestacionalizadas de las variables meteorológicas seleccionadas y las concentraciones de ozono en Taliarte (Figuras 4.6 a 4.10), presentan como característica general más destacable valores significativos en una banda entre 18 y 11 días, que ya había aparecido en el estudio de los espectros individuales. Esta banda espectral puede estar relacionada con el desarrollo de situaciones de bloqueo asociadas al anticiclón de Azores (Sumner, 1954). De entre estos crosespectros cabe destacar los que relacionan el espesor entre 850 y 1000 mb, la presión, componente meridional (v) del viento y el índice *LI* con el ozono.\*\*

El espectro cruzado entre los espesores y el ozono muestra un alto valor de la amplitud en una banda centrada en 18 días (Fig 4.6a), con un valor de coherencia superior a 0.4 (Fig 4.6b). En lo que se refiere a la fase correspondiente a este período, puede observarse en la Figura 4.6c que ambas series se encuentran casi en oposición de fase, lo cual indica que los valores altos de

---

\*\* Los picos que se mencionan en el texto, han sido encontrados significativos con un nivel de confianza del 95%.



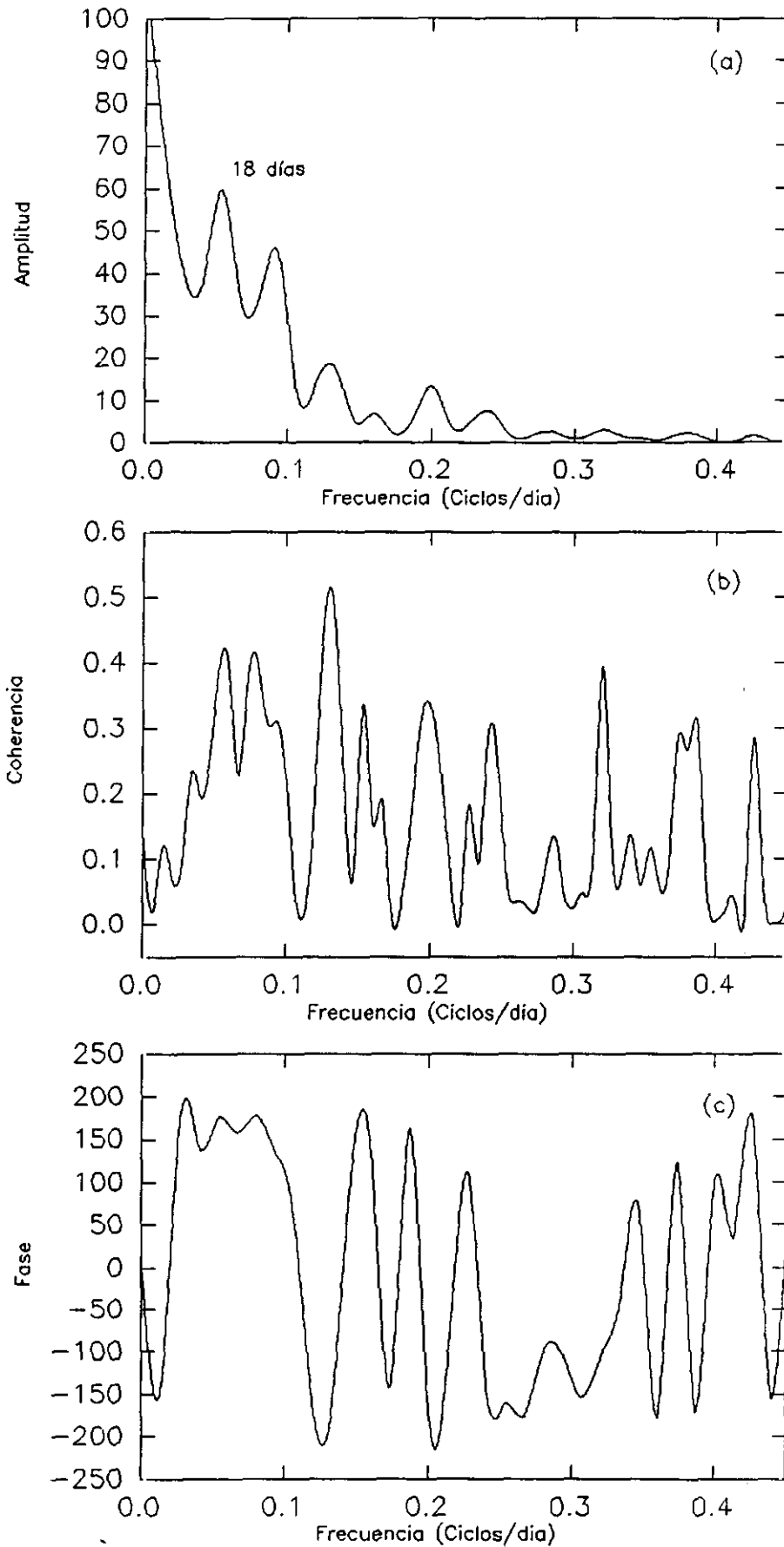


Fig 4.6 Crossepectro ozono, espesor 850–1000 hPa. (a) Amplitud del Crossepectro; (b) Coherencia; (c) Fase.

la concentración de ozono, se registran cuando el espesor de la capa 850-1000 hPa es mínimo.

En cuanto al crosespectro entre el ozono y la presión en superficie, la función de amplitud (Fig 4.7a) presenta una meseta en la banda entre 16 y 11 días pero ligeramente desplazada hacia el período más bajo del intervalo, siendo la coherencia más alta en este mismo extremo del intervalo (Fig 4.7b), estando en este caso ambas series prácticamente en fase (Fig 4.7c). El hecho de que la banda espectral entre 16 y 11 días presente baja coherencia (significativa, en este caso con un nivel de confianza del 90%) parecería indicar que aunque estas series estén sometidas a un mismo proceso subyacente en esa "escala" de tiempo, no existiría una marcada relación causa- efecto entre ellas. Por otra parte, en el crosespectro ozono-presión es destacable un pico significativo de la coherencia en el lag 0, probablemente asociado al ciclo estacional, debido a que dicho ciclo puede no haber sido eliminado totalmente en el proceso de desestacionalización.

El espectro cruzado entre el viento y la concentración de ozono (Fig 4.8a, b, c) muestra una alta coherencia (0.45) para el período de 11 días, así como que los valores mayores de ozono se dan cuando la procedencia

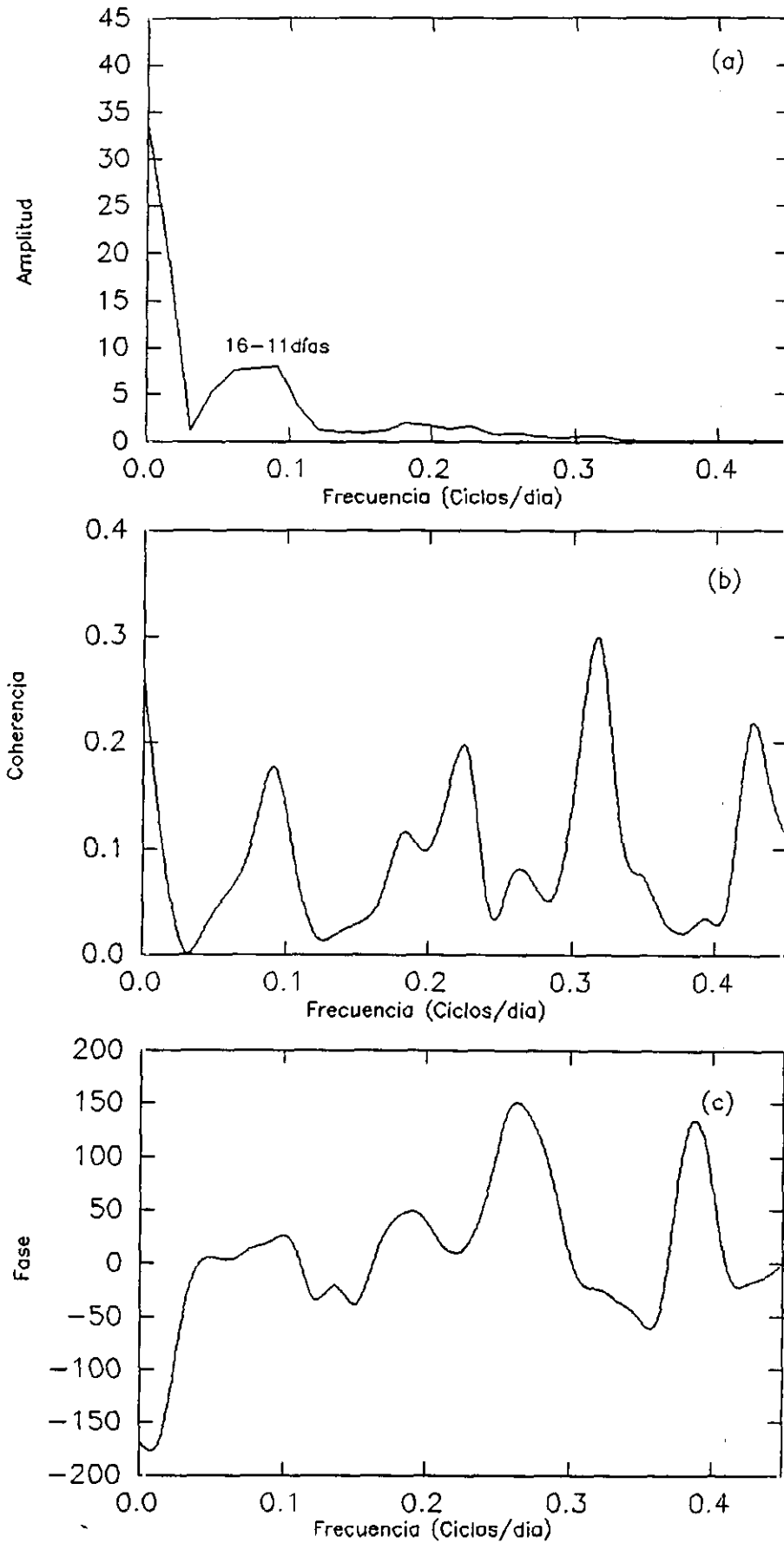


Fig 4.7 Crosespectro ozono, presión en superficie. (a) Amplitud del Crosespectro; (b) Coherencia; (c) Fase

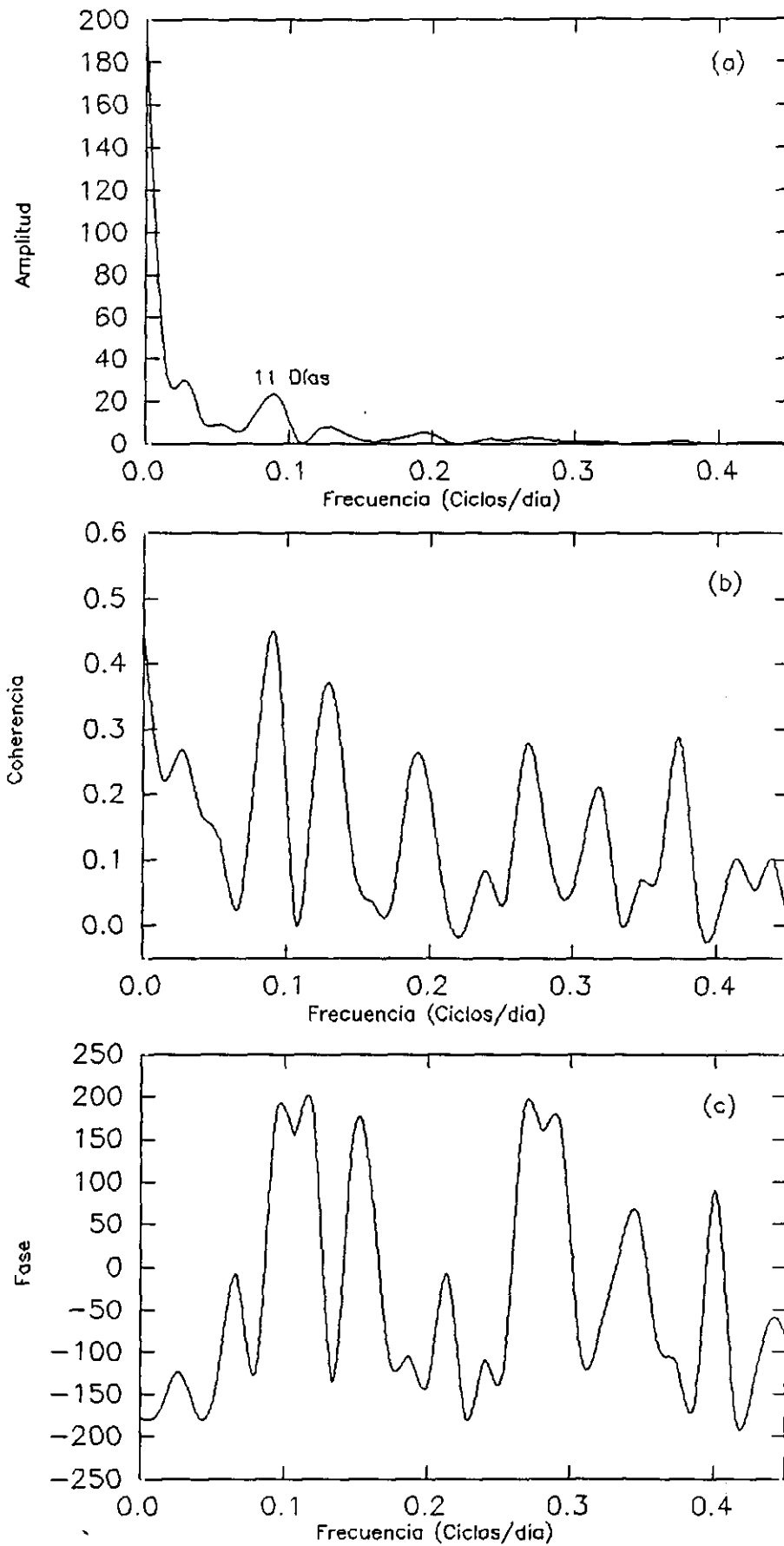


Fig 4.8 Crolespectro ozono, componente meridional del viento ( $v$ )  
(a) Amplitud del Crolespectro; (b) Coherencia; (c) Fase

del viento es del norte (notese en la Fig 4.8c que estas series están en oposición de fase para este período). Además, en este crossespectro se puede observar un alto valor de la coherencia en el lag 0, que podría estar asociado como en el caso anterior al ciclo estacional, o bien, a la persistencia del viento. Sin embargo, las características del viento en la zona, nos permite pensar más en que el valor en el lag 0 esté asociado a la alta persistencia.

Un estudio más detallado de la persistencia del viento podría confirmar o desmentir esta hipótesis. Para ello puede utilizarse la aproximación de Yamartino (1984), según la cual la persistencia de la dirección del viento,  $P$ , vendría dada por la expresión:

$$P \approx \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \right)^2 + \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sin \theta_i \right)^2$$

donde  $N$  es el número de datos y  $\theta_i$  la dirección del viento para cada dato,  $P$  es un número comprendido en el intervalo  $(0,1)$ , indicando  $P=1$  constancia en la dirección del viento. Si se analizan los resultados de la persistencia obtenidos, se encuentra que los valores más altos de la persistencia se dan en los meses de verano, en los cuales el régimen de alisios es predominante, presentando las concentraciones de

ozono un perfil muy estable a lo largo del día en torno a los 30 ppb. Por ejemplo, para el mes de Julio, se obtiene un valor de  $P=0.98$ . Durante la primavera los resultados obtenidos para la persistencia son menores, dándose valores que van desde 0.69 para el mes de Abril a 0.49 para el mes de Mayo. Esto se refleja en una mayor variabilidad en la evolución diurna de las concentraciones de ozono. Las pesistencias menores encontradas corresponden a los meses de otoño e invierno donde el régimen de alisios no es predominante, siendo sus resultados de 0.05 para Octubre, 0.29 para Noviembre y 0.28 para Diciembre, registrándose concentraciones de ozono muy bajas (correspondientes al primer tramo de la serie de Taliarte; Fig 4.1a). En consecuencia, existe una estrecha relación entre el ozono y el viento, no sólo en cuanto a su intensidad, sino respecto a su persistencia, de tal modo que situaciones de viento muy persistentes dan lugar a registros de ozono muy estables, dando idea de un origen más dinámico que fotoquímico del ozono en Taliarte.

En lo que respecta al índice  $LI$ , la Figura 4.9a muestra un período significativo para 16 días con muy alta coherencia, mostrándose un desfase de unos 40 grados entre este parámetro y los valores de ozono, que corresponde a aproximadamente 2 días. El desfase negativo matemáticamente

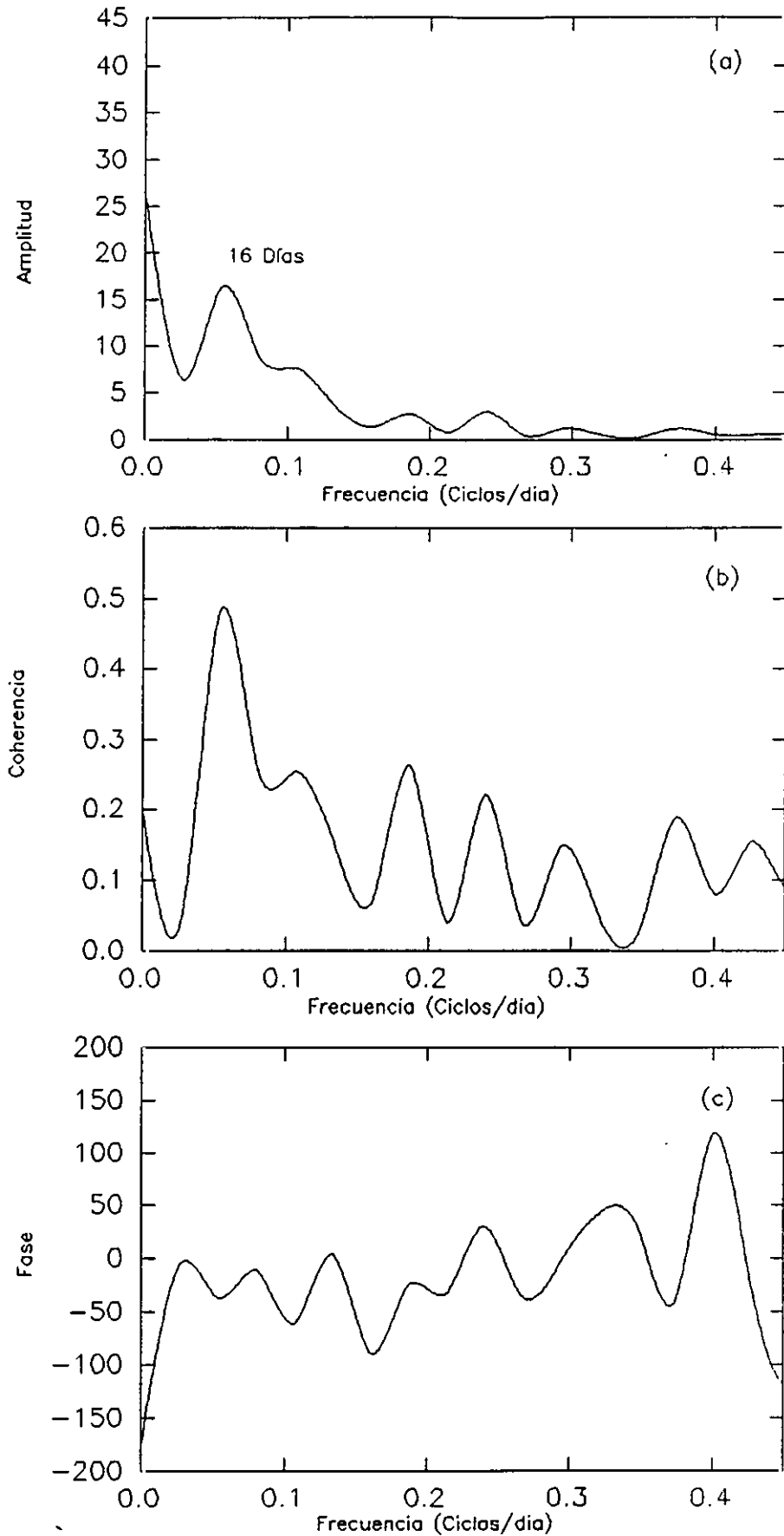


Fig 4.9 Crosespectra ozono, LI (Lifted Index). (a) Amplitud del Crosespectro; (b) Coherencia; (c) Fase

significa que la serie de ozono está adelantada respecto a la del índice de estabilidad, lo que *físicamente* puede interpretarse como que las altas concentraciones de ozono alcanzadas, probablemente, por efecto de transporte (según sugieren los resultados anteriores) bajo condiciones de estabilidad atmosférica, se mantendrán estables y con valores elevados durante un cierto tiempo.

Por último, en lo referente al espectro cruzado entre los valores de la presión en la tropopausa (Fig 4.10) y las concentraciones de ozono, se encuentran resultados similares a los obtenidos por Schubert y Munteanu (1988). En sus estudios sobre las relaciones entre la concentración de ozono total y la presión en la tropopausa, los autores encuentran relaciones débiles a escala sinóptica entre ambas variables. El pico más alto del espectro de coherencia de nuestras series, se encuentra en la banda entre 16 y 11 días, la cual se puede atribuir a fluctuaciones a escala sinóptica, como ya se ha mencionado anteriormente, siendo destacable la débil señal que presenta.

En general los resultados anteriores nos permiten establecer un modelo conceptual a escala sinóptica según el cual, las altas concentraciones de ozono medidas en



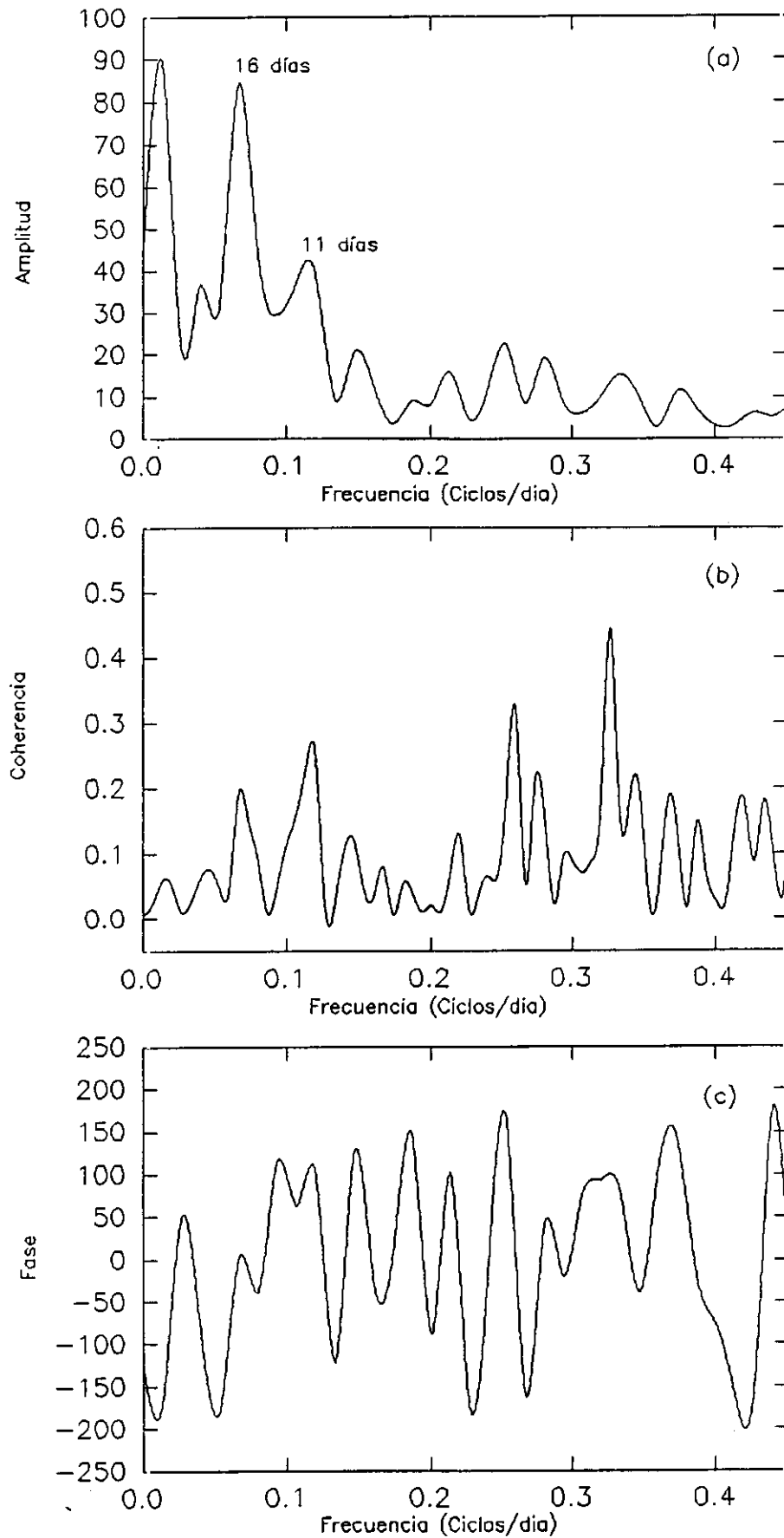


Fig 4.10 Crossespectro ozono, presión en la tropopausa. (a) Amplitud del Crossespectro; (b) Coherencia; (c) Fase.

Taliarte están relacionadas con la posición e intensidad del anticiclón de las Azores, que cuando afecta a las Islas, conlleva altos valores de presión, con predominio de la dirección norte en el viento, así como condiciones de alta estabilidad debido a la existencia de la inversión asociada a la circulación del alisio. Esto confirmaría la hipótesis formulada en el Capítulo III sobre la influencia que el predominio de la circulación de los alisios y sus fenómenos de transporte asociados tiene sobre las evoluciones tanto diurnas como en los valores medios registrados.

No obstante, dado el tipo de espectro encontrado (de banda ancha) tanto para el ozono como para el resto de las variables utilizadas, se hace necesaria la utilización de métodos matemáticos alternativos, que no se centren únicamente en la detección de comportamientos periódicos. En el siguiente epígrafe se propone una nueva metodología para el análisis de este tipo de series temporales con espectros "ruidosos".

#### 4.2. VARIABILIDAD DEL OZONO EN TALIARTE: ANALISIS POR ANALOGIAS.

Tal como hemos visto en el análisis espectral realizado en la primera parte de este capítulo, la serie de ozono de Taliarte, así como las distintas series meteorológicas estudiadas, presentan pautas de comportamiento asociadas a componentes periódicas. Sin embargo, dado el tipo de espectro (de banda ancha), es de esperar la existencia de ciertas dinámicas deterministas (no periódicas) en la serie de ozono, que los métodos espectrales no son capaces de detectar. La existencia de tales dinámicas subyacentes dentro de una serie, "ruidosa" en apariencia, permite emplear técnicas predictivas diferentes a los modelos clásicos. Un ejemplo de estas técnicas es el análisis por analogías propuesto por Hirsch y Smale (1974), el cual utilizaremos en este apartado de la memoria.

##### 4.2.1. Análisis por analogías de series temporales

Los estudios de series temporales mediante el análisis por analogías, parten originariamente de los intentos de Lorenz (1969) para predecir el comportamiento

de las series meteorológicas atendiendo a situaciones "análogas" a la presente que se hubieran producido durante la historia de la serie. El análisis consiste, pues, en encontrar una aproximación local a la hipotética ley global que explica el conjunto de datos, a partir de un criterio capaz de agrupar situaciones similares que hayan ocurrido en la serie objeto de estudio.

Dada una serie temporal de valores escalares  $X_i$  con  $1 \leq i \leq N$ , entendemos por una pauta de longitud  $m$  de dicha serie,  $x_j^m$ , como un conjunto de valores consecutivos  $(X_{j-(m-1)}, \dots, X_j)$ . La similitud de dos pautas temporales está asociada, desde el punto de vista de Lorenz (1984) a que la distancia en el espacio de fase entre sus puntos correspondientes  $x_1^m$ ,  $x_j^m$  sea muy pequeña. Se espera que pautas muy similares se correspondan con puntos muy próximos en dicho espacio. Formalmente, este enunciado que se conoce como Principio de similitud de Lorenz, se expresa:

$$x_j^m \text{ similar a } x_1^m \Leftrightarrow \|x_j^m - x_1^m\| \cong 0$$

- *Procedimiento de análisis*

El primer problema con que nos enfrentamos a la hora de tratar nuestros datos es determinar la dimensión de las pautas temporales. Esto, en general, no resulta sencillo para una serie en la que no se conocen los fenómenos físicos subyacentes a ella, optándose entonces por el empleo de técnicas, tal como el método de retardos para la elección de dichas pautas (Broomhead y King, 1986). Sin embargo, en el caso de la serie de ozono de Taliarte (tomando como datos de partida las concentraciones medias horarias), se puede elegir como pauta los conjuntos de 24 horas correspondientes a cada día natural. Esta elección se justifica por la existencia de patrones característicos de evolución diaria, según se vió en el estudio descriptivo de la variación diaria realizado en el Capítulo III. Siguiendo la metodología propuesta por Broomhead y King (1986), una vez elegidas las pautas, se pasaría, en nuestro caso, de una serie temporal de  $N$  términos a una nueva serie de  $M = N/24$  términos donde cada pauta  $x_1^m$  es un vector de 24 elementos.

El análisis de la serie temporal, una vez reconstruída mediante la elección de pautas, pasa por establecer un criterio para agrupar las pautas que

presenten características similares. Para ello procedemos de la siguiente manera:

- En primer lugar, con las  $M$   $m$ -historias temporales  $x_i^m$ , formamos la matriz  $M \times m$

$$A = \begin{bmatrix} x_1^m \\ \vdots \\ x_1^m \\ \vdots \\ x_M^m \end{bmatrix}$$

La matriz  $A$  recoge toda la información de la serie original ordenada en función de la dimensión de la pauta temporal escogida.

- Seguidamente, se realiza un filtrado de la serie mediante el cálculo de las distancias de cada uno de los  $x_i^m$  vectores entre sí

$$d_j^i = \sqrt{\sum_{k=1}^{24} (x_i^k - x_j^k)^2} \quad ; \quad \begin{matrix} i=1, \dots, M \\ j=1, \dots, M \end{matrix}$$

obteniéndose la serie de distancias locales  $d_j^1$ , centrada en cada  $x_1^m$ . Esta serie constará de  $M$  elementos, siendo cada  $d^1$  un vector que contiene los  $M$  valores distancia de la  $m$ -historia  $x_1^m$  a cada una de las restantes  $m$ -historias incluida ella misma, es decir, tenemos una matriz simétrica  $M \times M$  cuyos elementos diagonales son cero.

$$D = \begin{bmatrix} 0 & d_2^1 & d_3^1 & \dots & d_M^1 \\ d_1^2 & 0 & d_3^2 & & \cdot \\ d_1^3 & d_2^3 & 0 & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & \cdot \\ \cdot & & & & d_{M-1}^{M-1} \\ d_1^M & \cdot & \cdot & \cdot & d_{M-1}^M & 0 \end{bmatrix}$$

Esta transformación es de hecho un filtrado especial de los datos que no supone un deterioro de la información inicialmente recogida en las pautas diarias, conservándose las propiedades originales de la serie según demuestra Fernández (1992). Este tipo de transformaciones, como veremos, ponen de manifiesto la existencia de formas de evolución dinámicas que inicialmente están encubiertas.

Si dos vectores  $d^1$  explican la serie de forma similar, pertenecen a la misma variedad lineal, y

consecuentemente, son linealmente dependientes. El rango de la matriz de distancias será pues, el número de vectores distancia linealmente independientes.

La dimensión de la matriz de distancia se obtendrá calculando el número de autovalores significativos. Según indican Broomhead y King (1986), éstos disminuyen exponencialmente hasta alcanzar un nivel que puede ser considerado como ruido. Un criterio adecuado para la elección del nivel de ruido es considerar éste como el diez por ciento del máximo autovalor en valor absoluto (Fernández, 1992).

Los autovectores asociados a cada uno de los autovalores significativos, contendrán información relativa a la evolución dinámica entre pautas. Por tanto, es de esperar que los vectores distancia  $d^i$ , con respecto a cada una de las direcciones principales (autovectores) se agrupen en función del valor de su correspondiente coeficiente de correlación  $\rho_i$ .

Por último, diremos que la bondad de este tipo de análisis depende del número de datos de la serie, mejorando los resultados obtenidos cuando se cuenta con series suficientemente largas en relación con la dimensión de las



pautas. Por otra parte, también dependerá de la proporción de datos anómalos (outliers) que se presenten en la misma, considerándose anómala aquella observación cuya discordancia de los restantes valores de la muestra es excesiva en relación al modelo asumido para explicar esta, llegando a admitir que no está generada por el mismo modelo (Rosado, 1990).

Dado que esta metodología intenta buscar situaciones análogas dentro de un conjunto de datos, éstas serán más fácilmente identificables si es aplicada a series sometidas a forzamientos externos similares. En consecuencia, dado el carácter fuertemente estacional de las concentraciones de ozono registradas en Taliarte, se analizarán por separado cada una de las estaciones, las cuales muestran características diferenciadas, según se vió en el Capítulo III. La división estacional utilizada en esta memoria responde, con cierto grado de subjetividad, a la climatología de la circulación del alisio en Canarias, no afectando esta división, substancialmente, al análisis que se realiza.

#### 4.2.1.1. Serie de Invierno

En el análisis de la serie de invierno, hemos considerado conjuntamente los dos inviernos disponibles de la serie completa, lo cual no supone una alteración de la información, pues el método de trabajo intenta buscar situaciones análogas en un conjunto de datos que obedezcan a factores externos similares. De esta forma se tiene un total de 2856 datos que abarcan un total de 119 días con sus correspondientes 24 valores horarios.

La Figura 4.11 muestra la evolución de los valores medios diarios de los 119 días de invierno. En ella se observa que existe una ligera tendencia, principalmente ocasionada por los valores finales registrados en cada uno de los respectivos inviernos. Si ajustamos la serie mediante una recta, para comprobar la posible tendencia, se obtiene la ecuación:

$$y = .09 x + 15.5$$

En esta se observa el pequeño valor de la pendiente, con lo cual a efectos de análisis posteriores, podemos considerar la tendencia poco significativa.

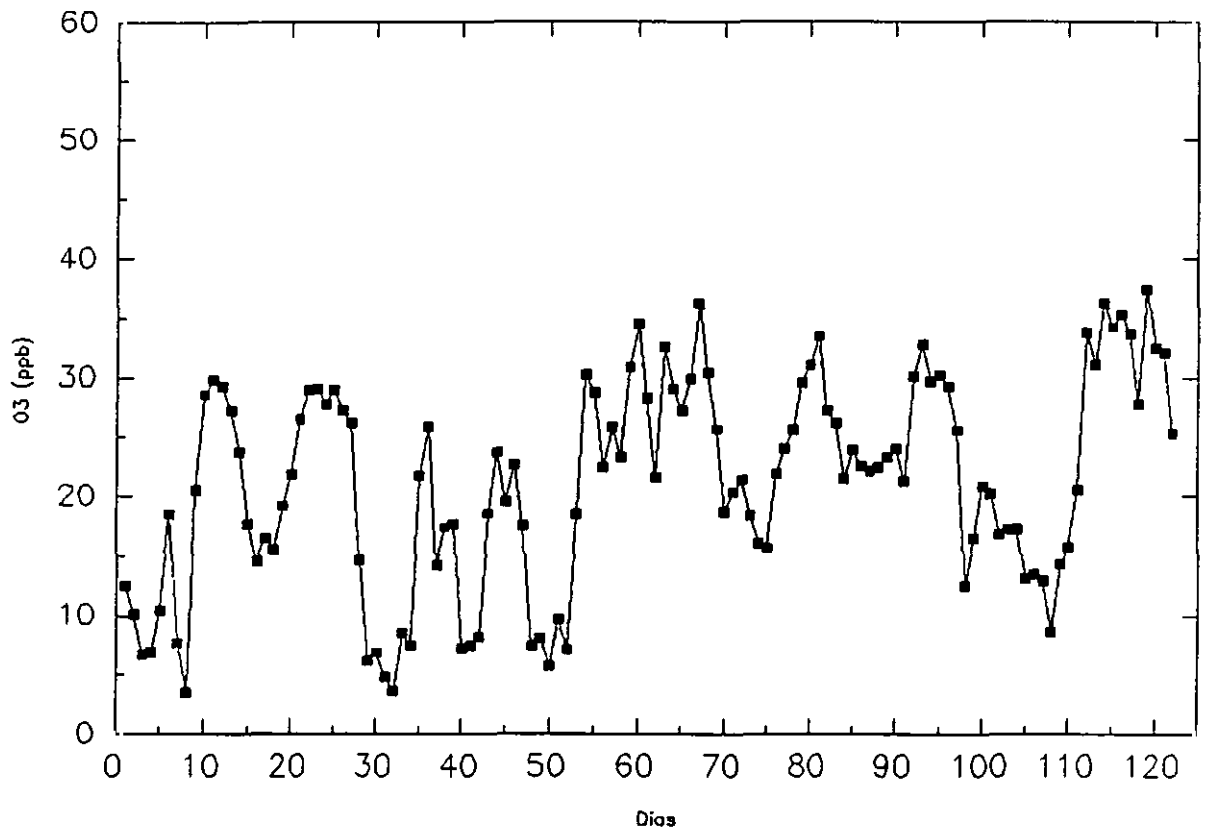


Fig 4.11 Serie temporal de ozono de Taliarte (Invierno).

Otra característica apreciable de los datos de invierno es la variabilidad entre sus valores medios diarios, oscilando éstos entre 10 ppb y 30 ppb, siendo durante Diciembre del 90 y Enero del 91 cuando se da una mayor frecuencia de concentraciones de ozono inferiores a 20 ppb. Se observa, por otra parte, que los períodos más estables, en cuanto a su duración, se dan para concentraciones elevadas de ozono (30 ppb), o por el contrario, para valores muy bajos de la misma (<15 ppb).

*- Análisis por distancia*

Antes de aplicar el método de analogías, estudiaremos algunos casos particulares de vectores distancia que nos den cierta orientación sobre la información que de ellos cabe extraerse. El análisis por distancia de los datos de invierno, se hace atendiendo al criterio de Lorenz de analogía por distancia, de tal forma que dos días o pautas similares tendrán distancia prácticamente nula, mientras que días muy distintos tendrán valores muy altos de la misma. Por tanto, los vectores distancia asociados a pautas similares serán muy parecidos. La tabla 4.1 presenta algunos ejemplos de curvas de regresión obtenidas para distintos pares de vectores distancia, así como sus coeficientes de regresión, mostrándose las curvas

correspondientes en las Figuras 4.12a a 4.12f.

ECUACIONES DE REGRESION	$r^2$
$d^{12} = 1.79 + .95 d^{11}$	.99
$d^{16} = 11.06 + .82 d^1$	.94
$d^4 = -2.19 + .99 d^3$	.96
$d^{11} = 126.22 - .82 d^3$	.89
$d^{16} = 111.39 + 1.35 d^{11} + .07 (d^{11})^2$	.73
$d^{16} = 61.39 - .73 d^3 + .07 (d^3)^2$	.92

TABLA 4.1: Ecuación y coeficiente de regresión obtenidos para algunos de los vectores distancia de la serie de invierno de las concentraciones de ozono en Tallarte.

En las Figuras 4.12a, b, c se observa que las rectas ajustadas a las nubes de puntos correspondientes a los días 11 y 12, 16 y 1, 3 y 4, presentan una pendiente y un coeficiente de regresión próximo a la unidad, que da idea de la fuerte relación entre ellos y por tanto una misma "forma de entender" la evolución temporal de la serie. Por contra, para los vectores distancia de los días 11 y 3 (Fig 4.12d), la recta de ajuste presenta un alto coeficiente de regresión, pero su pendiente es negativa y relativamente

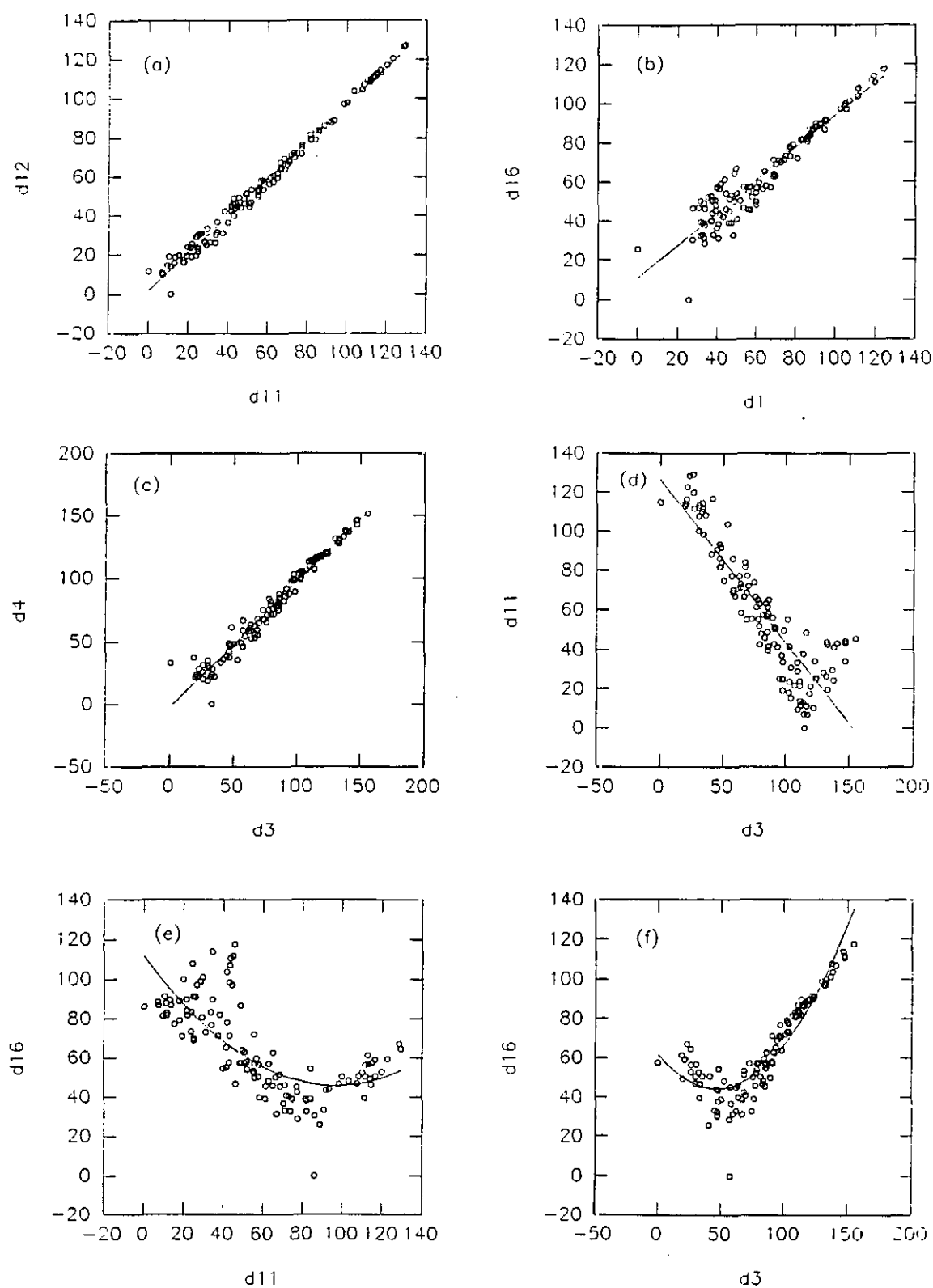


Fig 4.12. Ejemplo de correlaciones entre distintos vectores distancia y sus correspondientes curvas de regresión.

próxima a la unidad, por tanto, sus valores están anticorrelacionados, dándose que para valores pequeños de la distancia del vector  $d^{11}$ , los correspondientes del vector  $d^3$  son altos y viceversa. Por otro lado, en la representación del vector distancia  $d^{16}$  frente al  $d^{11}$ , (Fig 4.12e) se aprecia un perfil de tipo parabólico, al igual que en el caso del ajuste entre los vectores  $d^{16}$  y  $d^3$  (Fig 4.12f).

Una posible interpretación de las regresiones entre los vectores analizados, nos la da la evolución de los valores medios diarios de la Figura 4.11. Atendiendo a ésta, se ve como el día 11 presenta un valor medio diario alto de concentración de ozono, aproximadamente 30 ppb, mientras que el 3 presenta un valor muy bajo del mismo, de ahí la anticorrelación de sus vectores distancia asociados. Sin embargo, el día 16, cuyo vector distancia correspondiente mostraba regresiones de tipo parabólico con los dos anteriores, se encuentra en una zona intermedia en lo que se refiere a su valor medio.

De lo expuesto anteriormente, podemos deducir, que mientras que los días próximos (según el criterio de distancia) a los días 11 y 3 respectivamente, corresponden a dos tipos de evolución diurna bien diferenciadas, los

días con registros de ozono intermedios, como es el caso del día 16, constituyen zonas de transición entre esos dos tipos de evolución. Gráficamente, esto queda reflejado por la secuencia constituida por las Figuras 4.12d, 4.12f y 4.12c.

- *Valores y vectores propios*

Los autovalores que se obtienen de la diagonalización de la matriz de distancias, se representan en la Figura 4.13. En ella se observa que existen dos valores propios significativos. Los autovectores asociados a los autovalores significativos se representan en la Figura 4.14. La línea en trazo continuo corresponde al autovector del mayor de los autovalores obtenido ( $I_1$ ) mientras que la de trazo discontinuo representa el autovector asociado al segundo valor propio significativo ( $I_2$ ). De esta figura, es destacable la evolución presentada por el autovector  $I_2$ , ya que es casi una imagen especular de la que se representaba en la Figura 4.11 de los valores medios diarios. La curva de evolución del otro autovector no presenta una variación tan marcada.

La información contenida en los autovectores, puede ser extraída determinando el coeficiente de correlación,



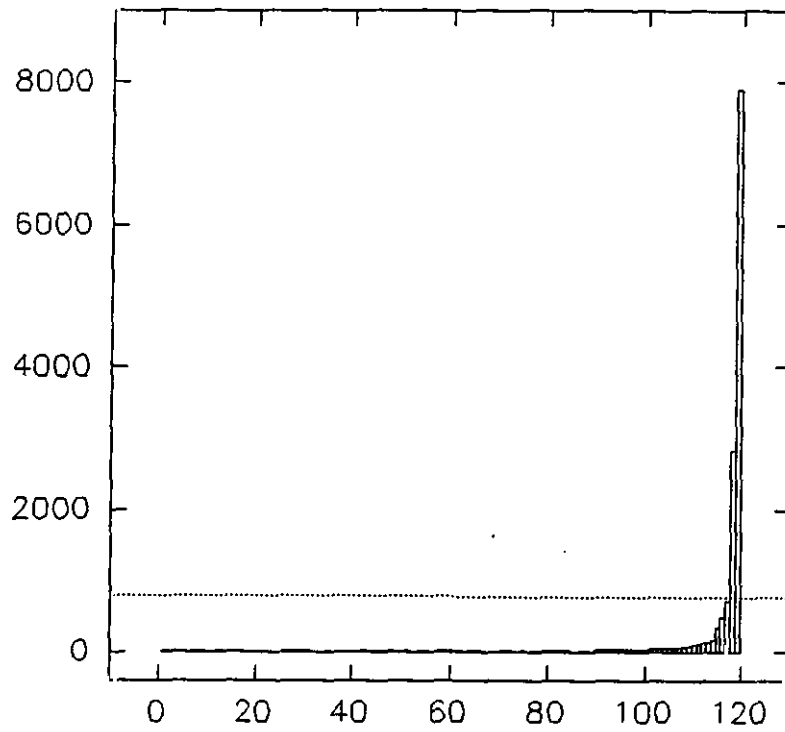


Fig 4.13 Autovalores de la matriz de distancias de invierno.  
(La línea en trazo discontinuo indica el 10% del  
autovalor máximo).

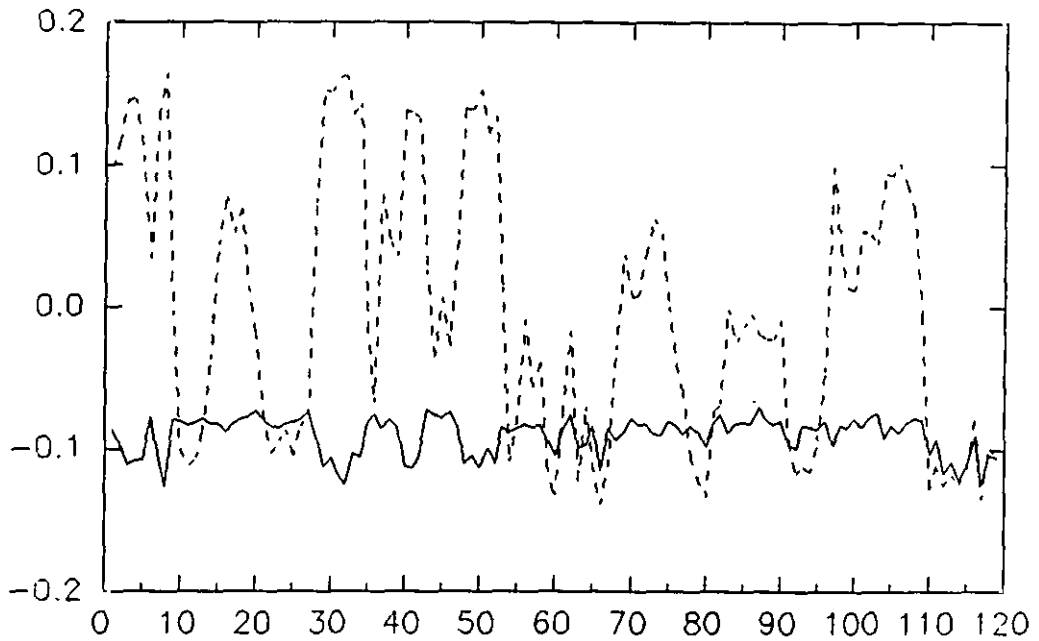


Fig 4.14 Autovectores de la serie de invierno:  $I_1$  en trazo continuo;  $I_2$  en trazo  
discontinuo.

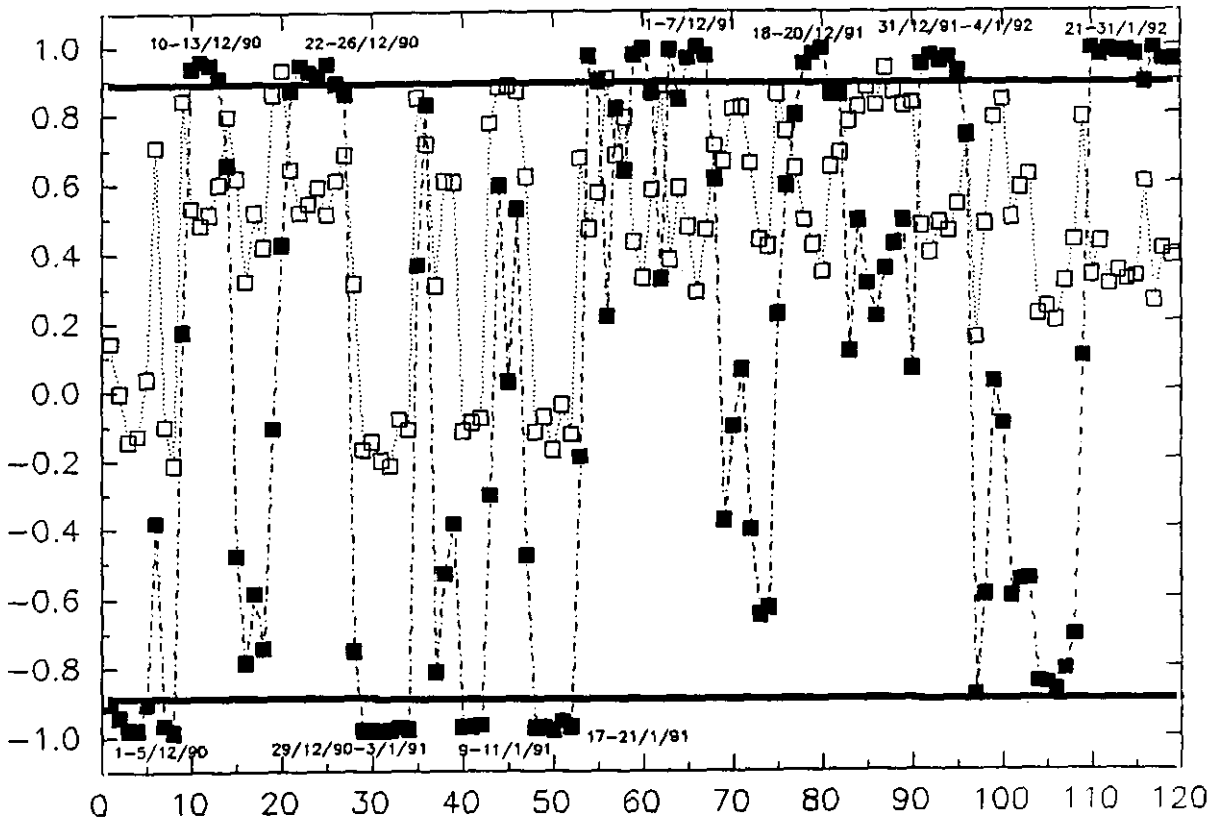


Fig 4.15. Correlaciones entre los vectores propios y los vectores distancia de la serie de invierno (1/12/90 a 31/1/91 y 1/12/91 a 31/1/92); □ respecto al autovector  $l_1$ ; ■ respecto al autovector  $l_2$ .

$\rho_1$ , de cada vector propio con cada uno de los vectores distancia. El valor de estos coeficientes para los dos primeros vectores propios se representa en la Figura 4.15. En dicha figura puede comprobarse que el valor de las correlaciones entre los vectores distancia e  $I_1$  oscilan en torno a 0.6, excepto para aquellos que presentan valores de correlación  $\rho_1 < -0.9$ , respecto al segundo autovector ( $I_2$ ). Este autovector ( $I_1$ ), puede interpretarse como el vector distancia asociado al día medio estacional, según puede comprobarse si se comparan las gráficas de la Figura 4.16 correspondientes al día 27 de Diciembre de 1991 ( $\rho_1 > 0.9$ ; observación nº 87 en Fig 4.15) y el día medio de invierno respectivamente.

En relación con el segundo autovector,  $I_2$ , en la Figura 4.15, se observa la existencia de dos zonas perfectamente distinguibles encontrándose agrupamientos de puntos con coeficientes de correlación altos ( $|\rho_1| \geq 0.9$ ). Estos grupos se relacionan con situaciones de muy baja ( $\rho_1 \leq -0.9$ ), o alta ( $\rho_1 \geq 0.9$ ) concentración media diaria de ozono, comprobándose, a partir de los datos experimentales que la evolución diurna respecto a sus valores medios es muy estable en ambos casos. Es también destacable el hecho de que estos conjuntos de puntos análogos "persistan" durante un cierto número de días, lo cual no ocurre para

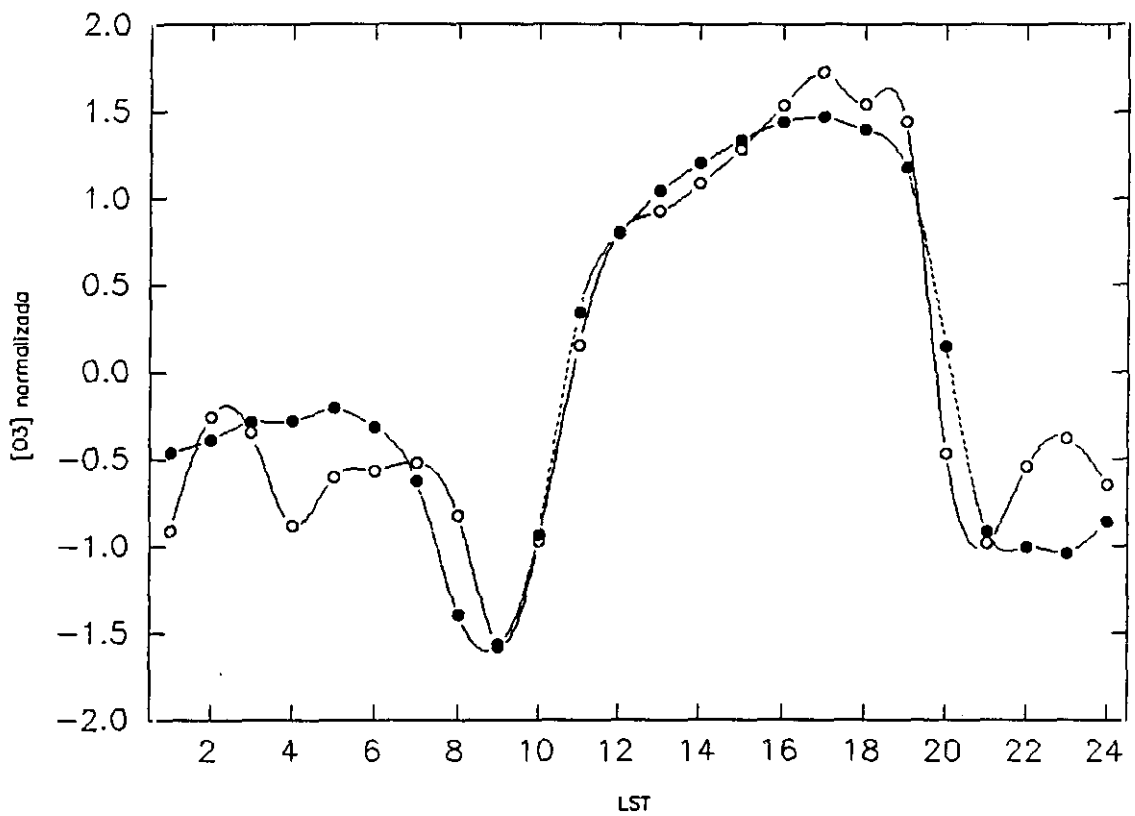


Fig 4.16 Evolución diaria de las concentraciones de ozono; o día 27-12-91;

● día medio de invierno.

puntos que no se encuentran en dichas zonas ( $|\rho_1| < 0.9$ ). Estos últimos constituyen en consecuencia episodios de transición entre las dos situaciones extremas descritas. Por tanto, si se consideran los vectores distancia asociados a dos días determinados, si ambos pertenecen al mismo tipo extremo, estarán fuertemente correlacionados (p.ej. ver Fig 4.12a ó 4.12c). Si por el contrario pertenecen a situaciones extremas distintas la correlación será alta y negativa (ver Fig 4.12d). Por último si una de ellas se encuentra en la zona de transición, la correlación será relativamente baja (ver Fig 4.12e ó 4.12f).

*- Caracterización de la variación intraestacional del ozono.*

Según hemos visto, el valor del coeficiente de correlación de los distintos vectores distancia respecto al autovector  $I_2$ , representado en la Figura 4.15, presenta ciertos grupos de días, que como se indicó muestran valores medios diarios de concentración de ozono y evolución diaria similares. Así, para coeficientes de correlación  $\rho_1 \geq 0.9$  se encontraron los siguientes períodos:

10-13/12/90

22-26/12/90

1-7/12/91

18-20/12/91

31/12/91 - 4/1/92

21-31/1/92

Análogamente para  $\rho_1 \leq -0.9$  se hallaron:

1-5/12/90

29/12/90 - 3/1/91

9-11/1/91

17-21/1/91

Seguidamente se analizó si de alguna forma, estos agrupamientos respondían a algún tipo de situación atmosférica característica, encontrándose los patrones o situaciones tipos que se describen a continuación.

El primer patrón (Fig 4.17), asociado a coeficientes de correlación altos y positivos, muestra el Anticiclón Atlántico extendido en la dirección de los meridianos, así como dos centros de baja presión en sus lados este y oeste respectivamente (situación  $\Omega$  de bloqueo), dando lugar a invasiones de aire polar sobre Canarias (Font, 1983). Las concentraciones de ozono que se registraron fueron de 30 ppb con perfiles de evolución diaria muy estables,

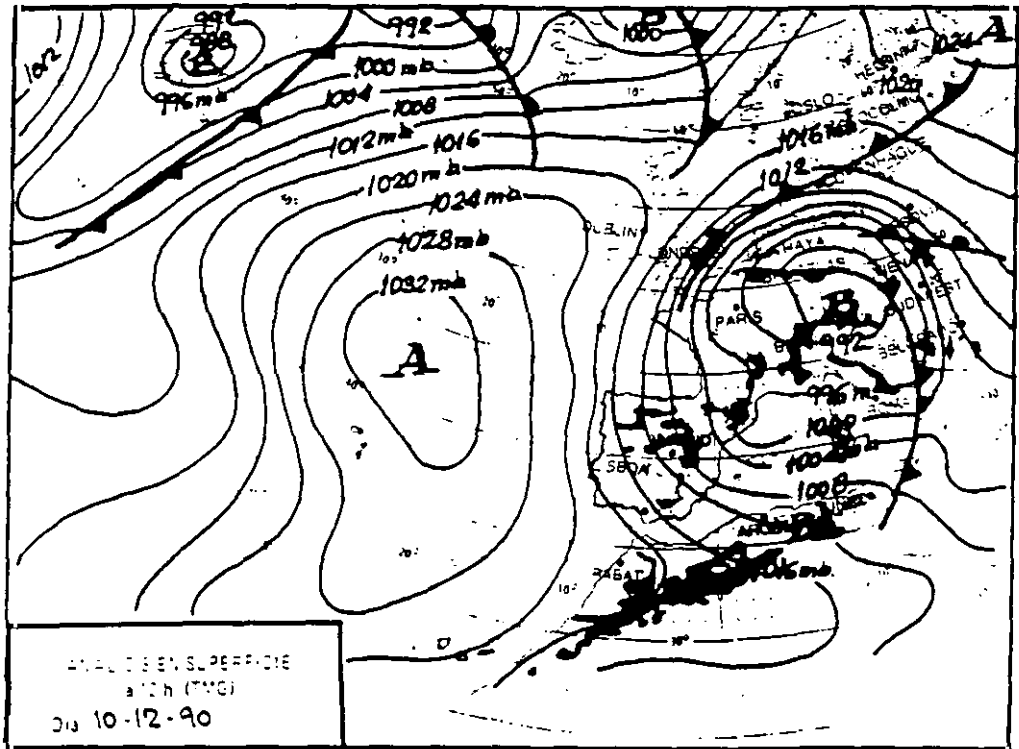


Fig 4.17 Situación sinóptica correspondiente al día 10 de Diciembre a las 12 horas.

probablemente debido al transporte de ozono desde latitudes superiores.

El segundo patrón asociado a correlaciones máximas y positivas se corresponde con una situación sinóptica en la que el Anticlón de Azores se encuentra al noroeste de Canarias (Fig 4.18), favoreciendo la entrada de masas de aire de origen marítimo procedente de latitudes medias. Este tipo de situación, según la climatología de retrotrayectorias realizada por Sancho et al. 1992, se corresponde con la categoría de *trayectorias curvas*, cuyo mayor porcentaje se da durante los meses invernales.

Por último el tercer patrón que se encuentra para estos agrupamientos, corresponde a una borrasca atlántica al Noroeste del archipiélago, siendo ésta una baja secundaria asociada a una profunda depresión situada al este de Terranova (Fig 4.19) La posición de esta zona de bajas presiones conlleva invasiones de aire polar sobre Canarias (Font, 1983), al igual que lo que ocurría en la situación  $\Omega$ , anteriormente descrita. En este caso, los valores de ozono registrados son altos pero muestran un perfil menos estable, probablemente debido a la fuerte convección que existía en el área.



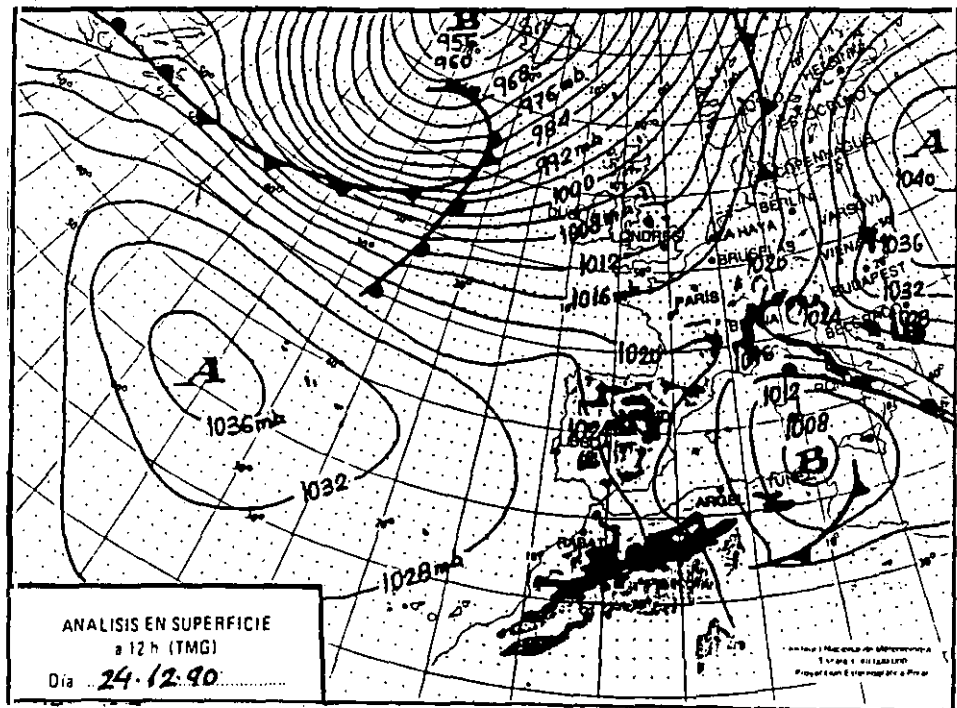


Fig 4.18 Situación sinóptica correspondiente al día 24 de Diciembre de 1990 a las 12 horas.

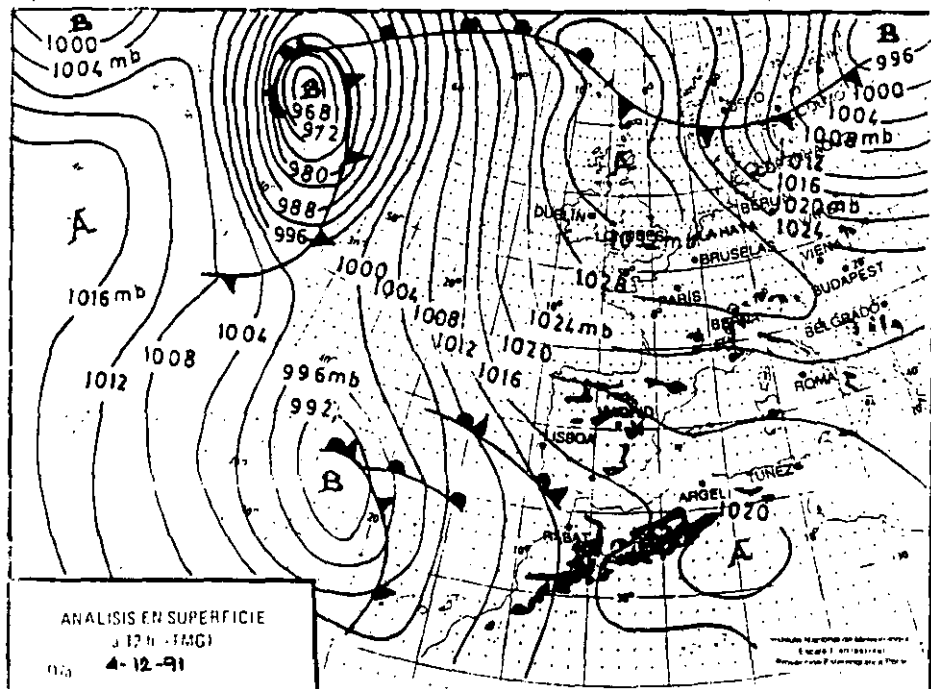
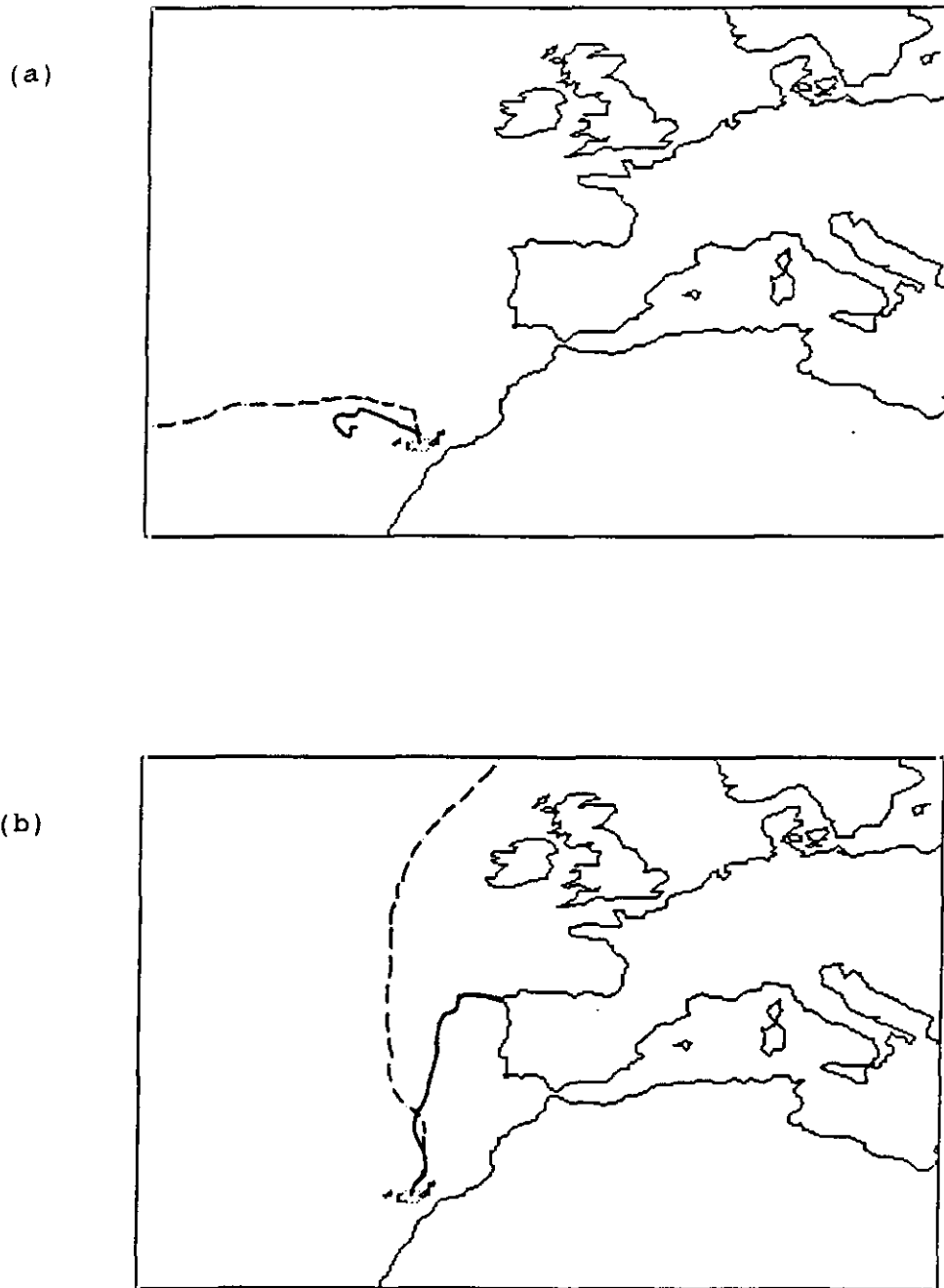


Fig 4.19 Situación sinóptica correspondiente al día 4 de Diciembre de 1991 a las 12 horas.

En general, estos tres patrones se caracterizan por la presencia de flujos del norte sobre el archipiélago canario. La persistencia de estos patrones, y por tanto de sus flujos de masas de aire sobre las islas, se pone de manifiesto si se analizan las retrotrayectorias de dichas masas para estos períodos. En la Figura 4.20 se representa la retrotrayectoria en los niveles de 850 y 1000 hPa (5 días atrás) para el día 11 (Fig 4.20b) correspondiente al período 10-13 de Diciembre de 1990 así como para el día 9 (Fig 4.20a) (anterior al establecimiento de dicha situación). En esta figura puede constatarse como en los días previos al establecimiento de la situación correspondiente a la Figura 4.17, las masas de aire procedían de latitudes inferiores, o próximas a la latitud de la zona de estudio (retrotrayectoria del día 9), registrándose en esas condiciones valores bajos de la concentración de ozono. Por el contrario, en la retrotrayectoria correspondiente al día 11, se observa que se ha producido un giro de la misma hacia el norte, dando lugar a un aumento de la concentración de ozono (30 ppb) y a un cambio en el tipo de evolución diaria, con perfiles muy estables en torno al valor medio (situación de alisio; Capítulo III). Cualitativamente esta transición en el tipo de retrotrayectorias se repite para los tres patrones detectados.



**Fig 4.20** Retrotrayectorias (5 días atrás) --- 850 hPa, — 1000 hPa; (a) 9 de Diciembre de 1990; (b) 11 de Diciembre de 1990.

En lo que se refiere a los agrupamientos de días con correlación negativa ( $\rho_1 \leq -0.9$ ) se encuentran dos patrones característicos. El primero de ellos (Fig 4.21) muestra una baja atlántica al Noroeste de Canarias, lo que da lugar a una corriente del Suroeste sobre las islas rica en vapor de agua que provoca fuertes temporales y lluvias intensas en el archipiélago. En estas condiciones, los registros de ozono son muy bajos y presentan fuertes fluctuaciones en su perfil diario. Esto puede explicarse por la entrada de aire procedente de latitudes inferiores, en general, más pobre en concentración de ozono, si bien podría darse la existencia de un sumidero fotoquímico de ozono asociado a los radicales OH del vapor de agua (Fishman, 1985).

El segundo patrón (Fig 4.22) se corresponde con la situación descrita por Huetz de Lemps (1969) denominada *Tipo monzónico de invierno*, en la que la posición del anticiclón, situado sobre el Noroeste del continente africano, llevaría asociada masas de aire de origen continental que pueden llegar a alcanzar la zona de Canarias. Durante estos días se alcanzaron concentraciones de ozono de tan solo 15 ppb en valor medio, así como perfiles poco estables de la evolución diaria. En los dos patrones descritos, el análisis de retrotrayectorias nos muestra que las masas de aire tienen su origen en latitudes

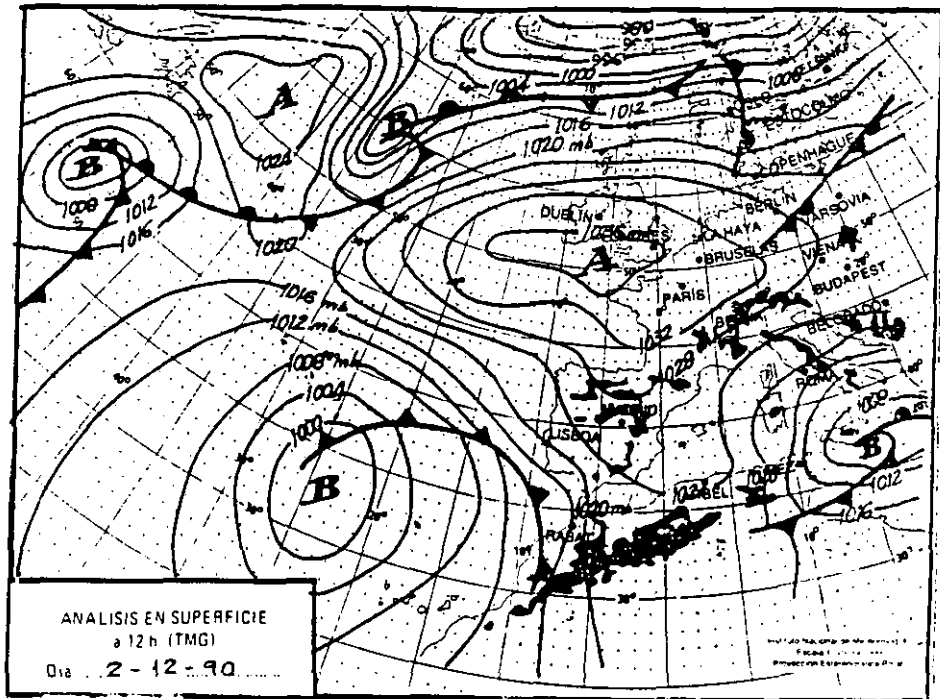


Fig 4.21 Situación sinóptica correspondiente al día 2 de Diciembre de 1990 a las 12 horas.

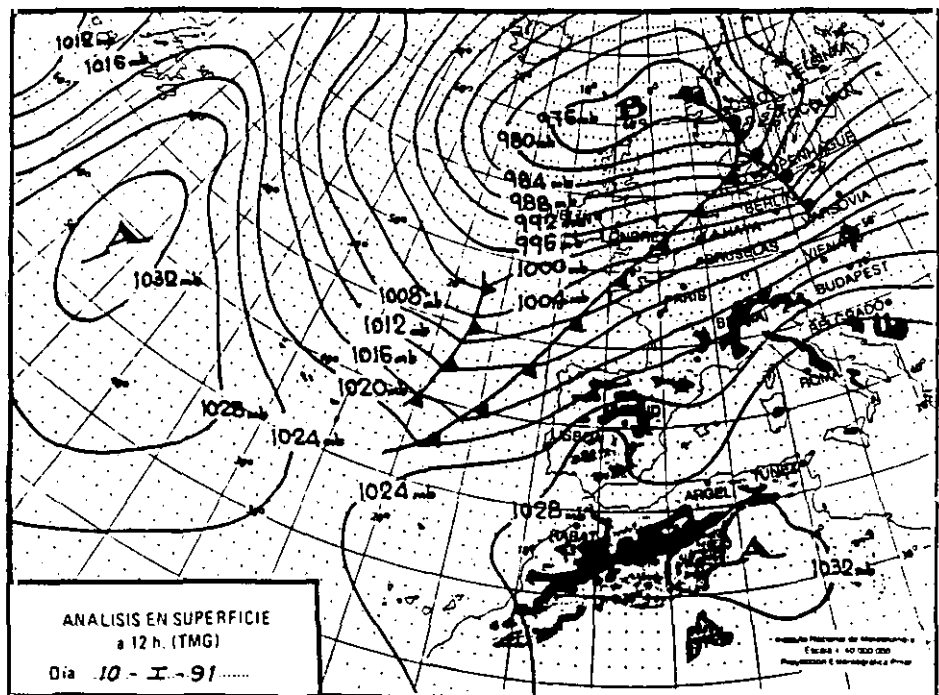


Fig 4.22 Situación sinóptica correspondiente al día 10 de Enero de 1991 a las 12 horas.

inferiores a las Canarias (al Oeste o el Este, respectivamente), siendo sus trayectorias similares a la mostrada para el día 9 de Diciembre (Figura 4.20a).

Según estos resultados, vemos que la característica común a todas las situaciones encontradas con coeficiente de correlación alto y positivo, es la existencia de situaciones sinópticas, a las que se asocian flujos de aire procedentes de latitudes superiores a la de las islas Canarias, registrándose bajo estas condiciones, un aumento de las concentraciones de ozono, así como perfiles estables de su evolución diaria. Por otro lado, los días asociados a coeficientes de correlación altos y negativos, con bajas concentraciones de ozono, se corresponden con flujos desde latitudes inferiores.

#### 4.2.1.2. Serie de Primavera

La característica fundamental de la serie de primavera, representada en la Figura 4.23, es la tendencia de las concentraciones medias diarias a lo largo del período completo, correspondiente a un total de 2304 valores medios horarios (96 días). Durante el período de estudio, se pasa de valores medios diarios en torno a 35 ppb en el primer tercio a valores superiores a 45 ppb en el

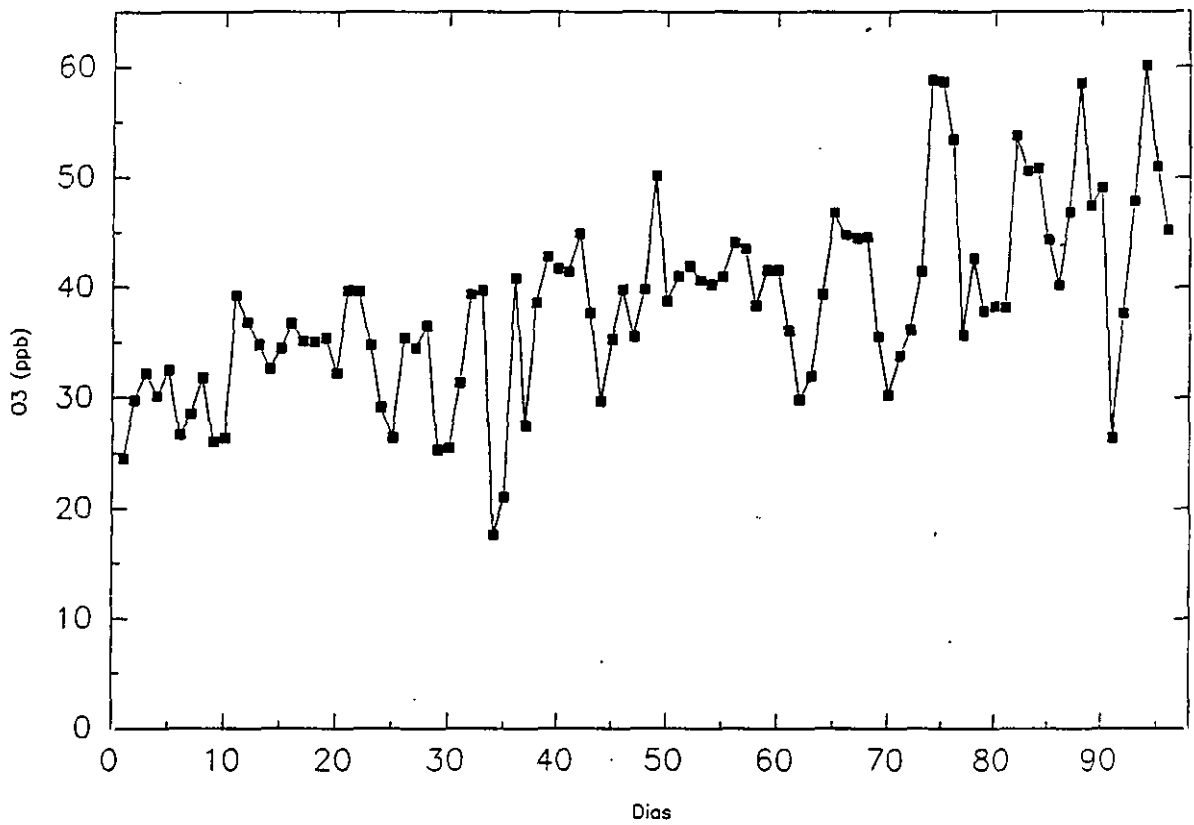


Fig 4.23 Serie temporal de ozono de Taliarte (Primavera).

último tercio, siendo la concentración mínima registrada de 17.6 ppb. Mediante un ajuste lineal de los datos, se obtiene la ecuación:

$$y = .19 x + 29.2$$

destancándose el aumento del valor de la pendiente de la recta obtenida frente al encontrado para la serie de invierno, cuyo valor era de 0.09. Por tanto, es de esperar que en el análisis por analogías se refleje este aumento de las concentraciones. A priori, la tendencia primaveral, podría asociarse a intrusiones de aire estratosférico, rico en ozono, hacia la troposfera. Sin embargo, no hay que olvidar el posible efecto sobre la tendencia que pudiera tener el transporte de masas de aire ricas en ozono y sus precursores, acumulados durante el invierno, desde áreas contaminadas situadas en latitudes superiores (Janach, 1989).

*- Valores y vectores propios*

En la diagonalización de la matriz de distancias de la serie de primavera, se encuentra la existencia de dos autovalores significativos (Fig 4.24), cuyos autovectores asociados, están representados en la Figura 4.25. En esta



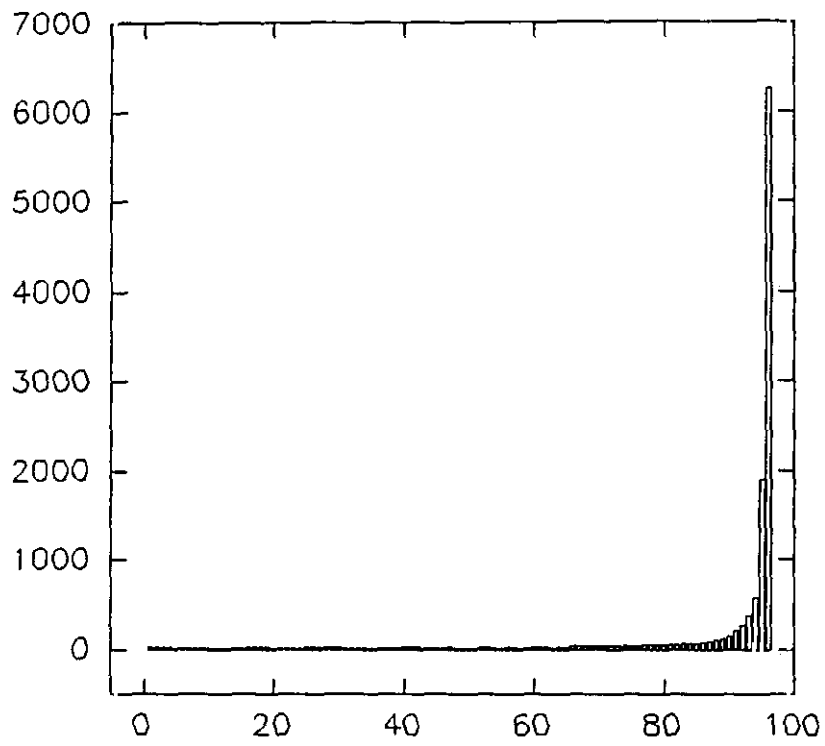
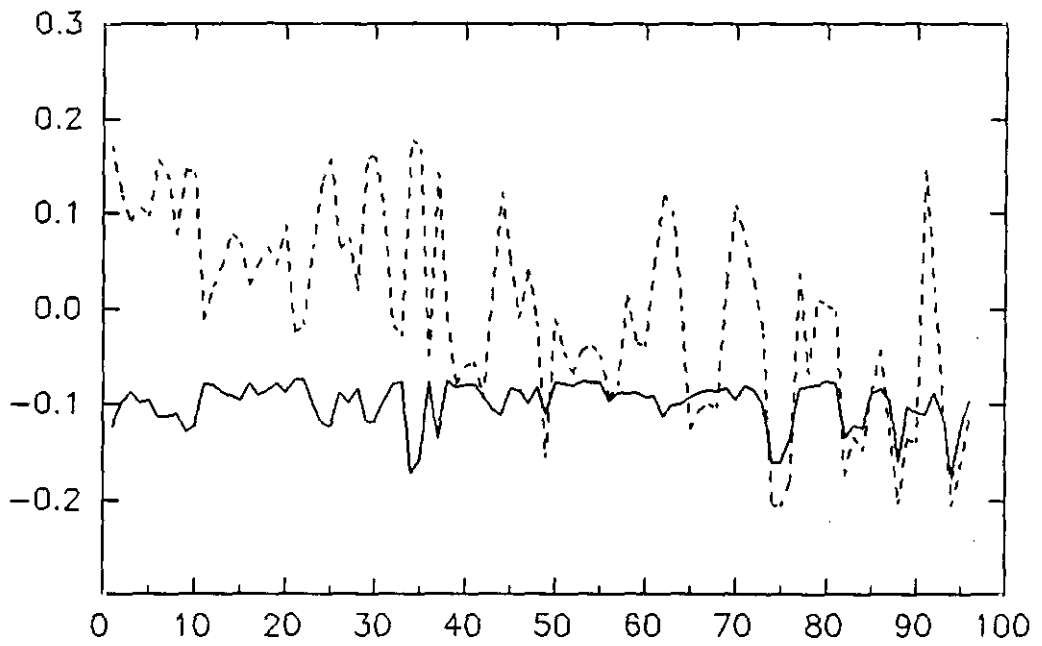


Fig 4.24 Autovalores de la matriz de distancias de primavera

Fig 4.25 Autovectores de la matriz de primavera:  $P_1$  en trazo continuo;  $P_2$  en trazo discontinuo.

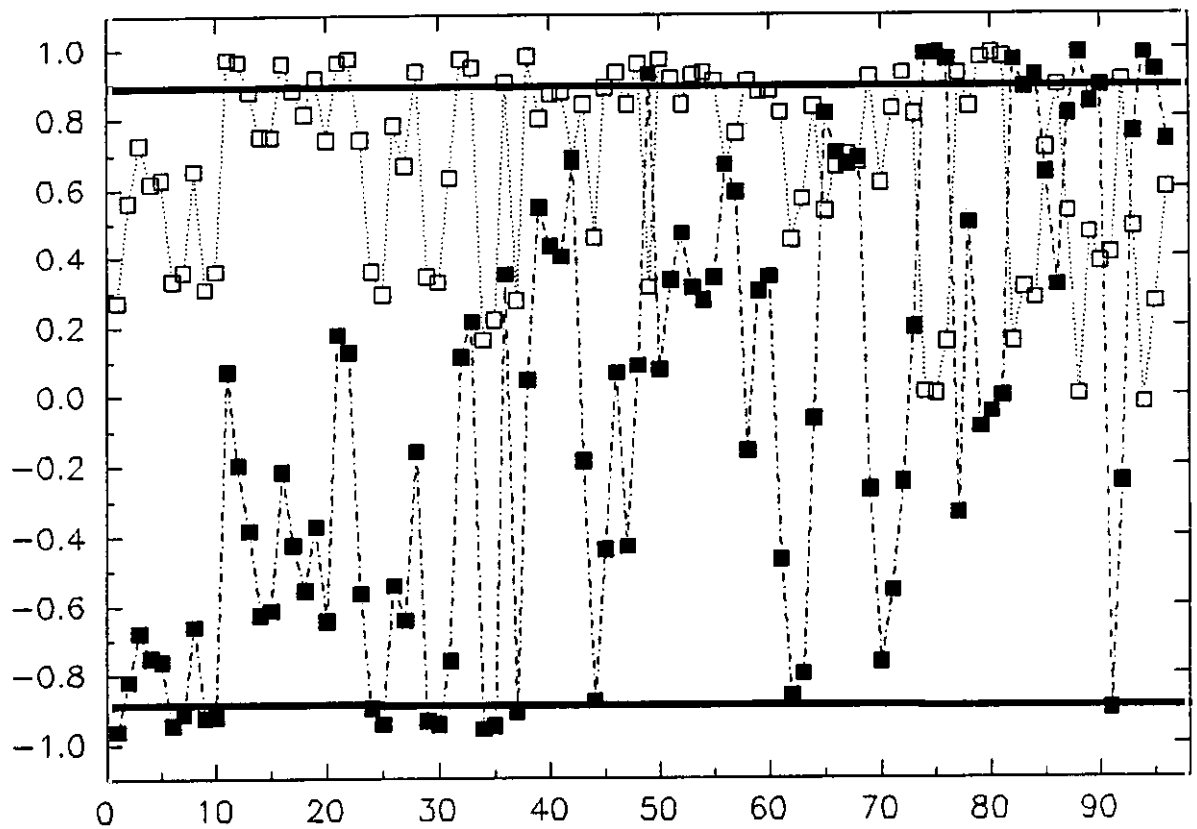


Fig 4.26. Correlaciones entre los vectores propios y los vectores distancia de la serie de primavera: □ respecto al autovector  $P_1$ ; ■ respecto al autovector  $P_2$ .

última figura puede observarse como el autovector  $P_2$  (en trazo discontinuo), parece asociarse a la tendencia observada durante el período primaveral. No obstante, al igual que indicábamos en el análisis de la serie de invierno, el cálculo de las correlaciones entre los autovectores encontrados y los vectores distancia asociados a cada día concreto, puede darnos una interpretación de la información contenida en cada autovector. Los resultados del cálculo de las correlaciones entre los autovectores y los vectores distancia individuales, se representan en la Figura 4.26.

En lo que se refiere al primer autovector ( $P_1$ ), al igual que en la serie de invierno, podría asociarse al día medio estacional. Esto puede comprobarse en la Figura 4.27, en la que se representan el día medio del período en estudio y la variación diaria correspondiente al día 10 de Mayo de 1991 ( $\rho_1 \geq 0.9$ ; observación 80 en Fig 4.26).

Por otra parte, si se observa la evolución de las correlaciones de los vectores distancia respecto al autovector  $P_2$ , se encuentra una gran coincidencia con la propia evolución de la serie (Fig 4.23) acentuando tanto las variaciones a corto plazo (día a día), como la propia tendencia estacional. Los coeficientes de correlación

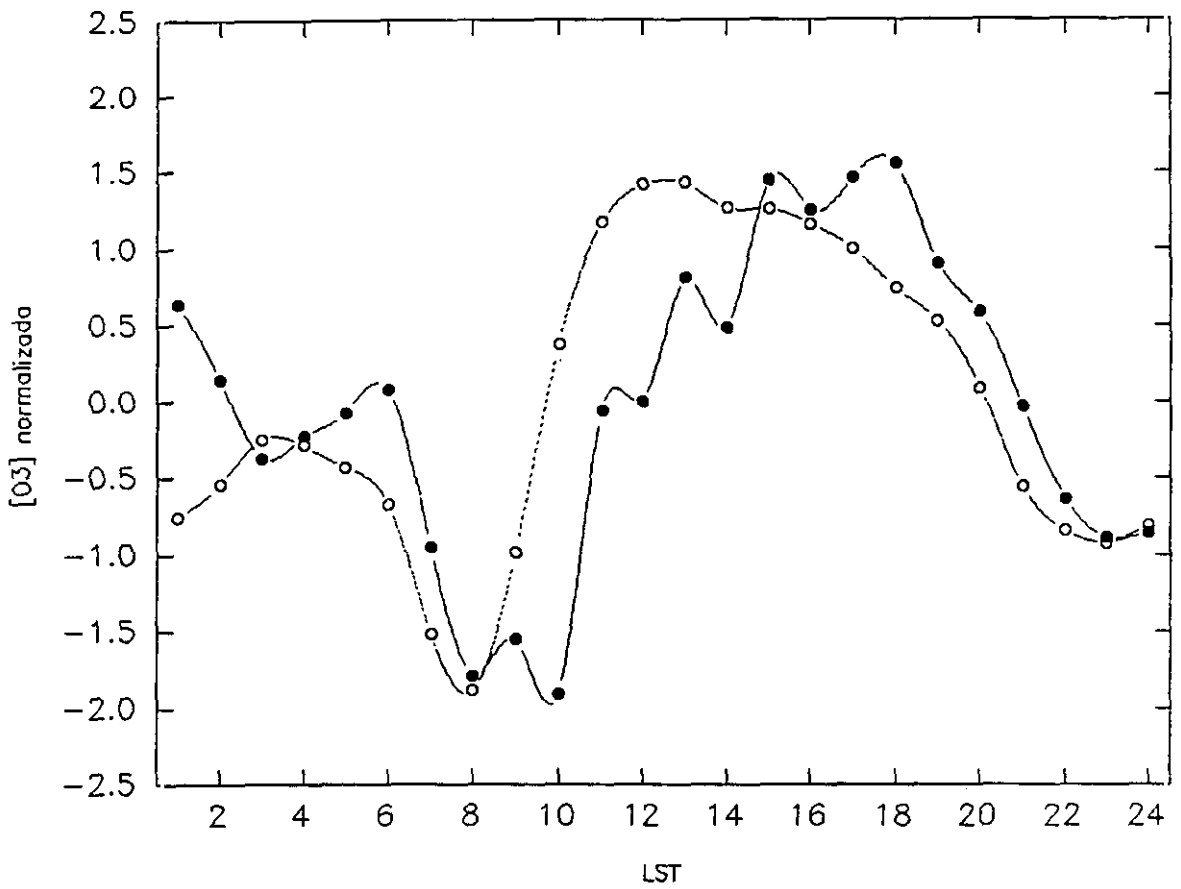


Fig 4.27 Evolución diaria de las concentraciones de ozono; o día 10-5-91  
• día medio de primavera.

obtenidos respecto a este autovector presentan grupos de días con coeficiente de correlación  $\rho_1 \leq -0.9$  básicamente en el primer tercio de la serie, apareciendo agrupamientos de días con  $\rho_1 \geq 0.9$  en el último tercio. Es destacable que los agrupamientos con alto coeficiente de correlación son del orden de 2-3 días, frente a los 4-5 días que se daban en la serie de invierno. Asimismo, se observa que los días con alto coeficiente de correlación respecto al segundo autovector, presenta una correlación prácticamente nula respecto al autovector  $P_1$ , lo cual nos indicaría una asociación del autovector  $P_2$  a las variaciones respecto al valor medio de la serie.

- Caracterización de la variación intraestacional del  
ozono

Desde un punto de vista climatológico, se considera que desde mediados de Febrero a Septiembre, la zona de Canarias se encuentra bajo el régimen de alisios (Font, 1956), viéndose este régimen interrumpido ocasionalmente durante cortos períodos de días, o bien, matizado por la posición e intensidad relativa de la alta de Azores. En nuestro estudio de la variación intraestacional (incluyendo tendencia primaveral), trataremos de determinar si los períodos de alto coeficiente de correlación con el

autovector  $P_2$  se relacionan con algún tipo de situación sinóptica que favorezca las intrusiones de masas de aire estratosférico, o si la tendencia únicamente se debe asociar al transporte desde latitudes superiores.

Como se mencionó anteriormente, la característica más relevante tanto de la serie temporal de ozono, como de la evolución de las correlaciones respecto al autovector  $P_2$ , es la existencia de una tendencia creciente a lo largo del período considerado. Debido a esto, si observamos la Figura 4.26, constatamos que los días con coeficiente de correlación  $\rho_1 \leq -0.9$ , tienden a presentarse en el primer tercio del período, mientras que días con  $\rho_1 \geq 0.9$  tienden a ocurrir en el último tercio. De este modo la parte central de la serie muestra valores de correlación en valor absoluto inferiores a 0.9. Este comportamiento "dipolar" (en el sentido de que los valores de correlación altos y positivos se presentan en un extremo de la serie, mientras que los muy bajos aparecen en el extremo opuesto) marca una diferencia sustancial frente a la serie de invierno y probablemente guarde una estrecha relación con el hecho de que la primavera sea un período de transición desde el invierno a la época de alisio. En consecuencia parece razonable pensar que las situaciones extremas corresponderán a patrones sinópticos bien diferenciados.

Siguiendo la metodología utilizada para el período invernal se han estudiado las situaciones sinópticas correspondientes a los días con  $\rho_1 \leq -0.9$  y  $\rho_1 \geq 0.9$ . Esto nos ha permitido encontrar los patrones característicos para cada uno de los estados extremos.

El primer patrón asociado a los días con correlación negativa (Fig 4.28) muestra en superficie una zona de bajas presiones ligeramente al norte de Canarias, la cual lleva asociados flujos del sur (probablemente pobres en ozono) sobre el archipiélago. Esta baja se alejó rápidamente en días sucesivos, lo cual justifica la brevedad de los períodos con correlación similar encontrados por el análisis por distancia.

El segundo patrón que da lugar a días con correlaciones negativas muestra el centro del anticlón de Azores al oeste de las islas (Fig 4.29) quedando estas en una zona de pantano barométrico, o débil gradiente de presión tanto en superficie como en altura. En estas condiciones los valores de la concentración de ozono registrados estarían fundamentalmente condicionados por los procesos fotoquímicos.

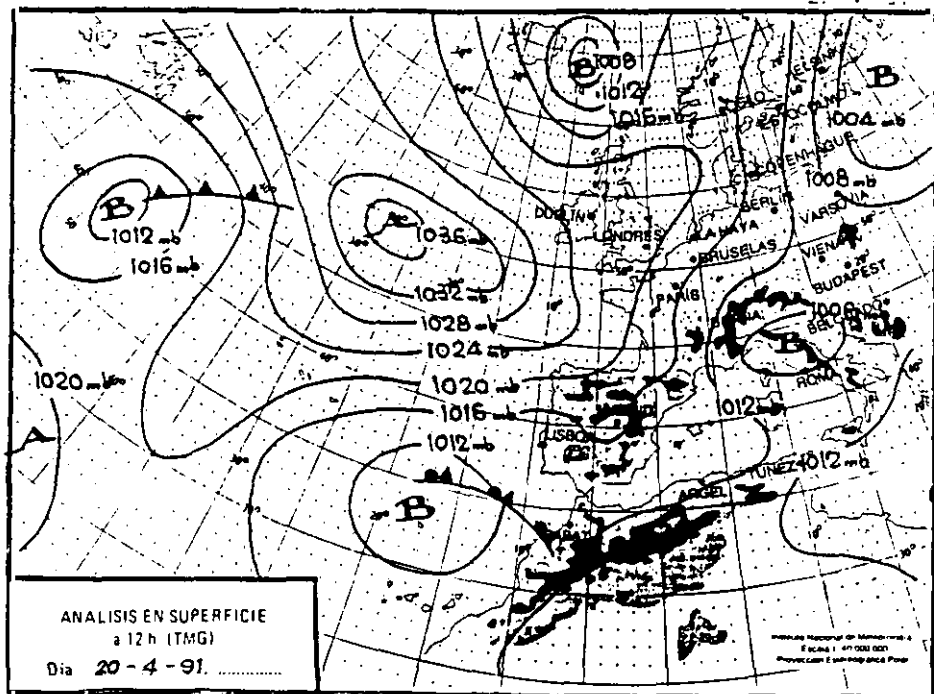


Fig 4.28 Situación sinóptica correspondiente al día 20 de Abril de 1991 a las 12 horas.

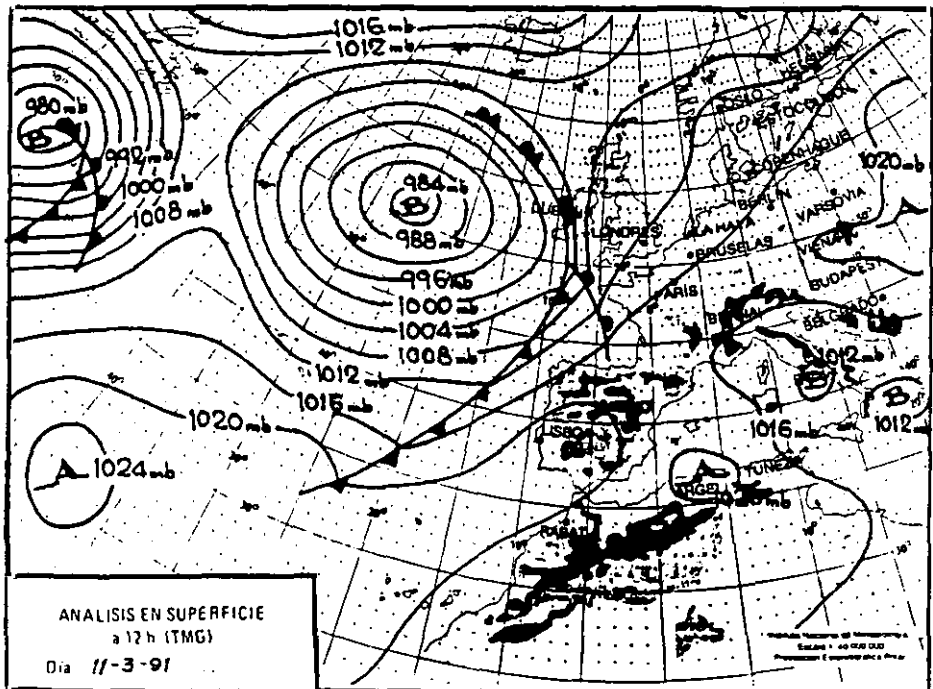
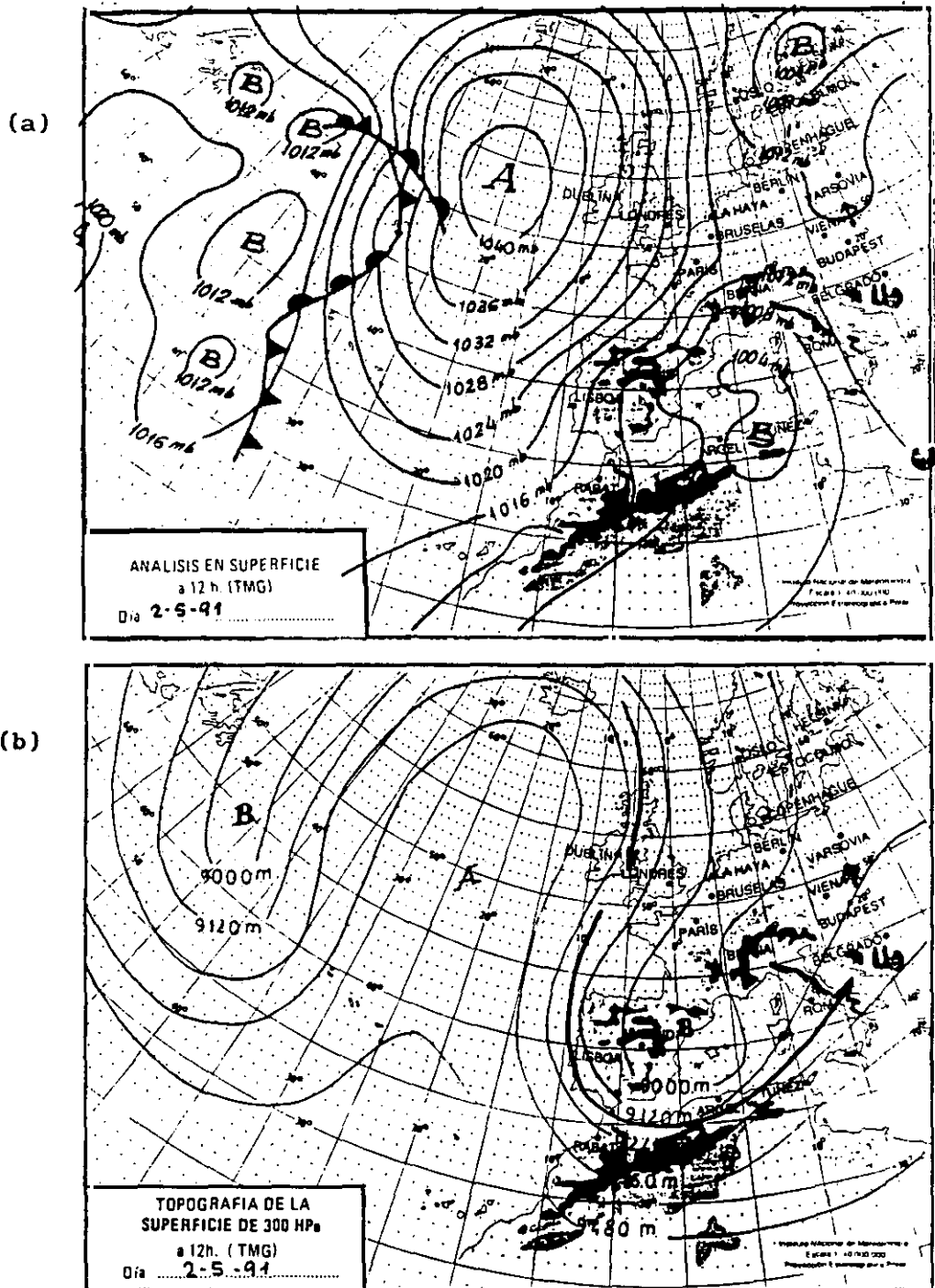


Fig 4.29 Situación sinóptica correspondiente al día 11 de marzo de 1991 a las 12 horas.



En lo que respecta a las situaciones que dan lugar a días con altas correlaciones respecto al segundo autovector, muestran a las islas Canarias bajo el influjo de un intenso anticlón atlántico, por tanto, con el alisio como característica más destacable, por lo que al igual que se comentó en los casos estudiados para la serie de invierno, es de esperar la existencia de fenómenos de transporte desde el continente europeo.

Una de las situaciones más características que da lugar a altos valores de ozono en este período se corresponde con la situación  $\Omega$  de bloqueo (Fig 4.30a), la cual ya se había encontrado en uno de los episodios estudiados en la serie de invierno. Sin embargo, frente a los 30 ppb registrados entonces, las concentraciones de ozono durante este período llegaron a alcanzar los 60 ppb en valor medio. La disparidad entre las concentraciones halladas en ambos períodos, nos induce a pensar en la existencia de algún otro tipo de fenómenos responsables de los aumentos de ozono registrados. Por una parte, vemos como la situación superficial favorece la entrada de masas de aire procedentes de Europa a la zona de Canarias, por tanto, teniendo en cuenta los efectos de acumulación de ozono y sus precursores sobre las áreas contaminadas situadas en esas latitudes (Heidorn y Yap, 1986), es de



**Fig 4.30** Situación sinóptica correspondiente al día 2 de Mayo de 1991 a las 12 horas; (a) Análisis de superficie; (b) Análisis en 300 hPa.

esperar un aumento importante de la concentración de ozono asociada a esta circunstancia. En segundo lugar, en la topografía de 300 hPa (Fig 4.30b) se muestra claramente el descolgamiento del chorro polar, llegando a afectar la zona del estrecho. Austin y Midgley (1994), en sus estudios sobre la influencia del ozono estratosférico, sobre la troposfera, han comprobado que en áreas situadas bajo la parte ciclónica de la corriente en chorro, se registran aumentos significativos de las concentración de ozono troposférico. Basándonos en estos autores, podríamos considerar que el aumento de la concentración de ozono registrada en esos días se explicaría, en parte, por el paso del chorro sobre latitudes peninsulares (al que se le asociaría un flujo de ozono estratosférico), junto a los fenómenos de transporte, desde estas regiones a Canarias, asociados a la situación superficial. Por otra parte, Danielsen (1977) en sus trabajos sobre las intrusiones de ozono estratosférico hacia la troposfera, ha constatado la naturaleza esporádica y aperiódica de este tipo de intrusiones, lo cual podría explicar los pequeños agrupamientos de días con alta correlación.

Los episodios estudiados parecen indicar que el aumento primaveral podría asociarse a transporte desde latitudes superiores favorecido por el establecimiento de

la "estación del alisio", con lo que si se acepta la existencia de acumulación de ozono y sus precursores en áreas contaminadas de Europa, esos fenómenos de transporte podrían llegar explicar en gran parte el aumento primaveral. No obstante, el estudio de las topografías de 300 hPa correspondientes a esos días, presentan un hecho diferencial respecto a lo que ocurría en invierno, esto es, el descolgamiento del chorro polar, llegando en algún caso a alcanzar latitudes próximas a la de las islas Canarias. Según han indicado algunos autores (Follows y Austin, 1992) el paso del chorro puede tener importantes efectos sobre el ozono troposférico de las regiones afectadas, llegando a la conclusión de que aunque los aportes estratosféricos en el balance global de ozono troposférico son pequeños, las contribuciones de ozono estratosférico que localmente pueden darse asociadas a ciertas condiciones meteorológicas tales como el paso de chorros, frentes en niveles altos, etc..., pueden explicar en parte la tendencia primaveral.

#### 4.2.1.3. Serie de Verano

La característica principal que presenta la serie de concentraciones medias diarias de Ozono (Fig 4.31), es su "estabilidad" en torno al valor medio de la serie,

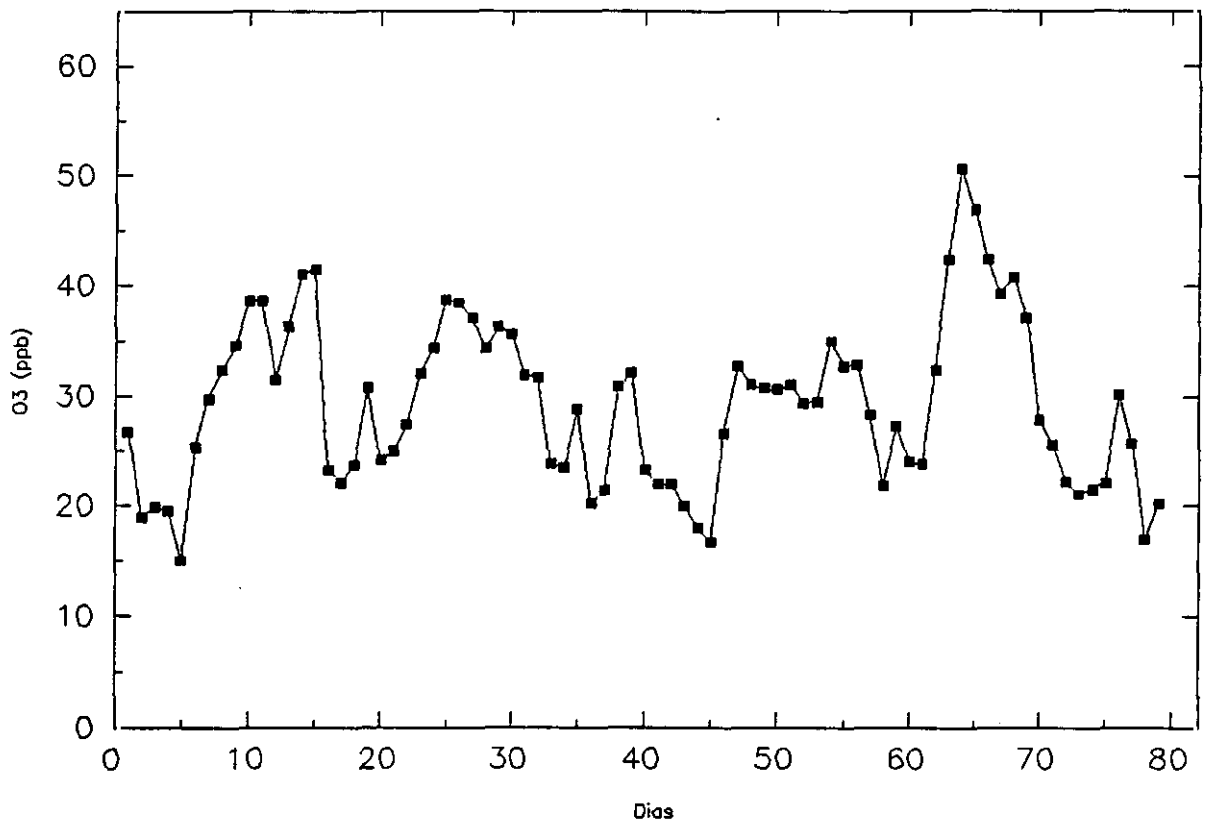


Fig 4.31 Serie temporal de ozono de Taliarte (Verano).

aproximadamente 30 ppb, con una variación promedio de  $\pm 10$  ppb respecto a este valor en todo el período. Otro aspecto relevante que aparentemente no aparecía en las otras estaciones, es la existencia de una cierta periodicidad en la serie de verano. De este modo, si consideramos el espectro de las concentraciones horarias medidas durante este período (no mostrado en la memoria), se observa un pico de 15 días que estaría relacionado con los encontrados para las presiones y la componente  $v$  del viento en 4.1.1. Esta periodicidad podría estar asociada a situaciones de bloqueo debida al anticiclón atlántico.

La diagonalización de la matriz de distancias,  $D$ , asociada a la serie presenta dos autovalores significativos (Fig 4.32). En la Figura 4.33 se representan los dos autovectores asociados a esos autovalores. Comparando la serie de verano de la Figura 4.31 con las curvas correspondientes a los autovectores, puede observarse que el autovector  $V_2$  (en trazo discontinuo), al igual que en las series anteriores, presenta en su evolución una imagen especular de la serie de ozono.

El cálculo de las correlaciones entre los vectores distancia y los dos autovectores (Fig 4.34), permiten interpretar estos últimos y seleccionar, como en los casos

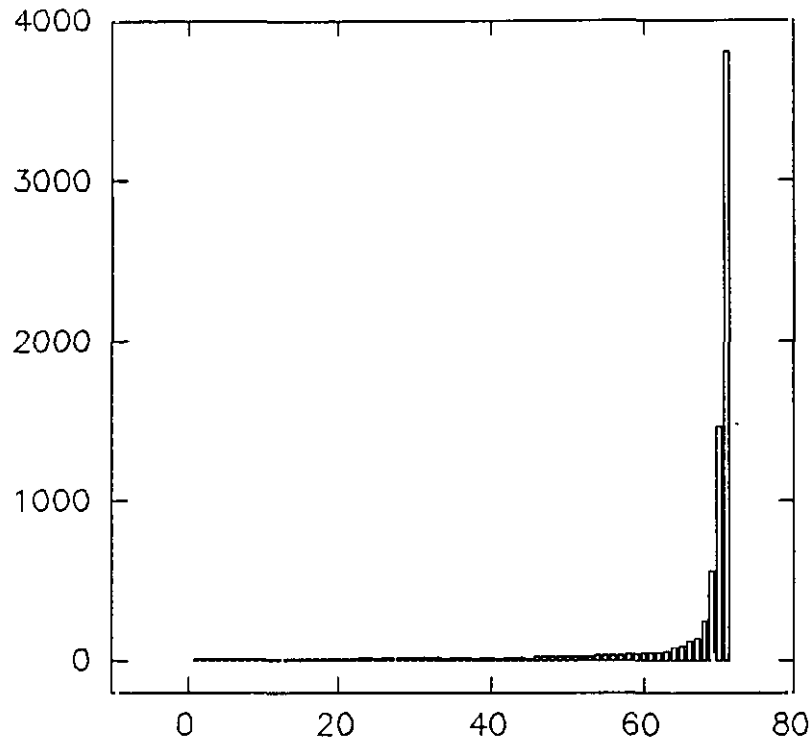


Fig 4.32 Autovalores de la matriz de distancias de verano

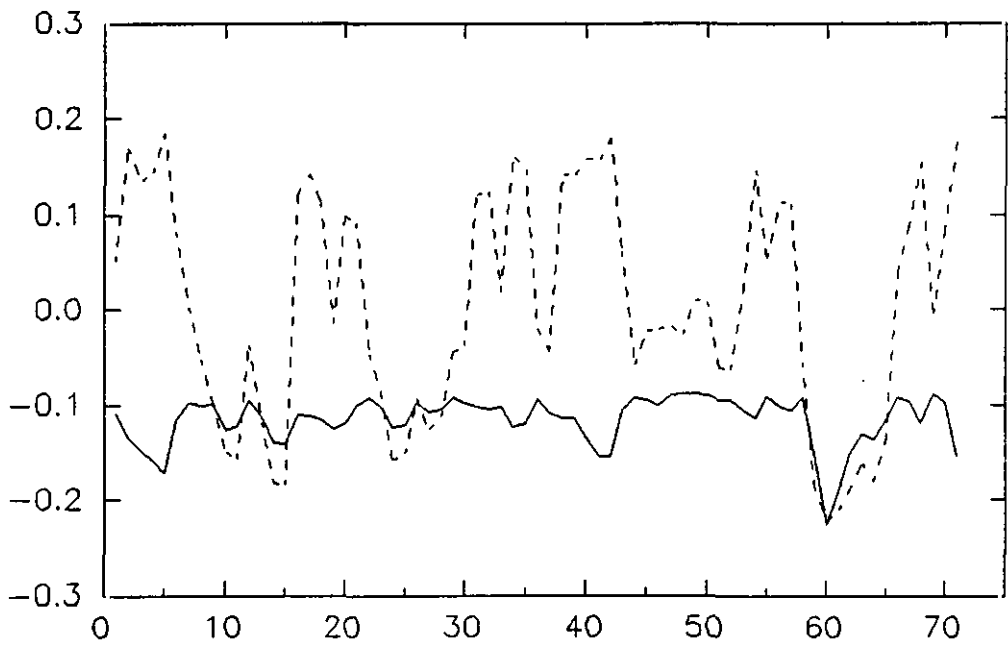


Fig 4.33 Autovectores de la serie de verano;  $V_1$  en trazo continuo;  $V_2$  en trazo discontinuo.

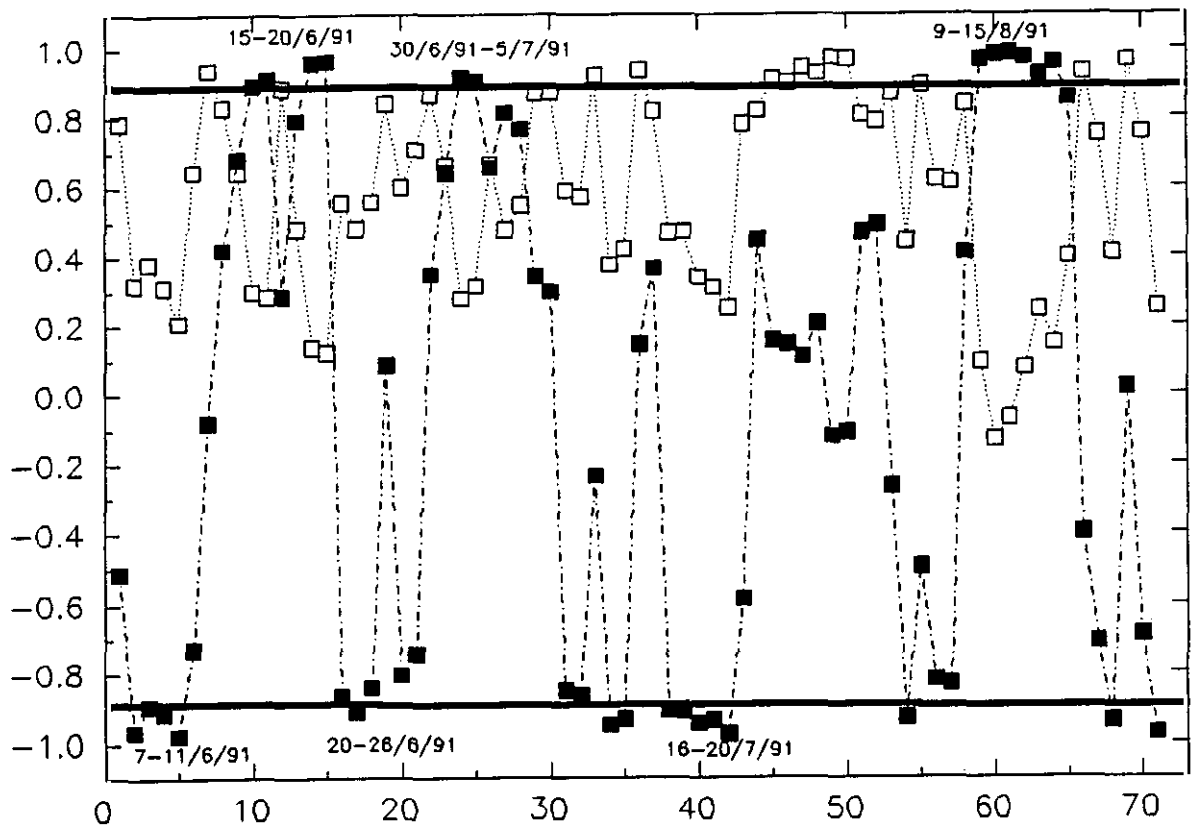


Fig 4.34. Correlaciones entre los vectores propios y los vectores distancia de la serie de verano;  $\square$  respecto al autovector  $V_1$ ;  $\blacksquare$  respecto al autovector  $V_2$ .



anteriores, situaciones características que explican la evolución de la serie de ozono. Así, el vector propio  $V_1$  puede asociarse como en las series anteriormente estudiadas, al día medio de verano. En la Figura 4.35, se muestra el día medio diario y la evolución horaria del día 10 de Julio de 1991 (observación número 33 en Fig 4.34) que presenta una correlación  $\rho_1 > 0.9$ .

La correlación entre  $V_2$  y los distintos vectores distancia individuales (ver Fig 4.34) presenta grupos donde se dan altos coeficientes de correlación con respecto al autovector  $V_2$  (en trazo discontinuo), encontrándose valores tanto positivos como negativos. Esta Figura es similar a la que se obtenía para la serie de invierno, si bien en general los agrupamientos son ligeramente mayores. Los grupos con correlaciones significativamente altas (tanto positivas como negativas) no presentan diferencias importantes en sus curvas de evolución diarias como ocurría en invierno, siendo sus perfiles, en todos los casos estudiados, muy estables respecto al valor medio diario, el cual marca la única diferencia apreciable entre las distintas situaciones.

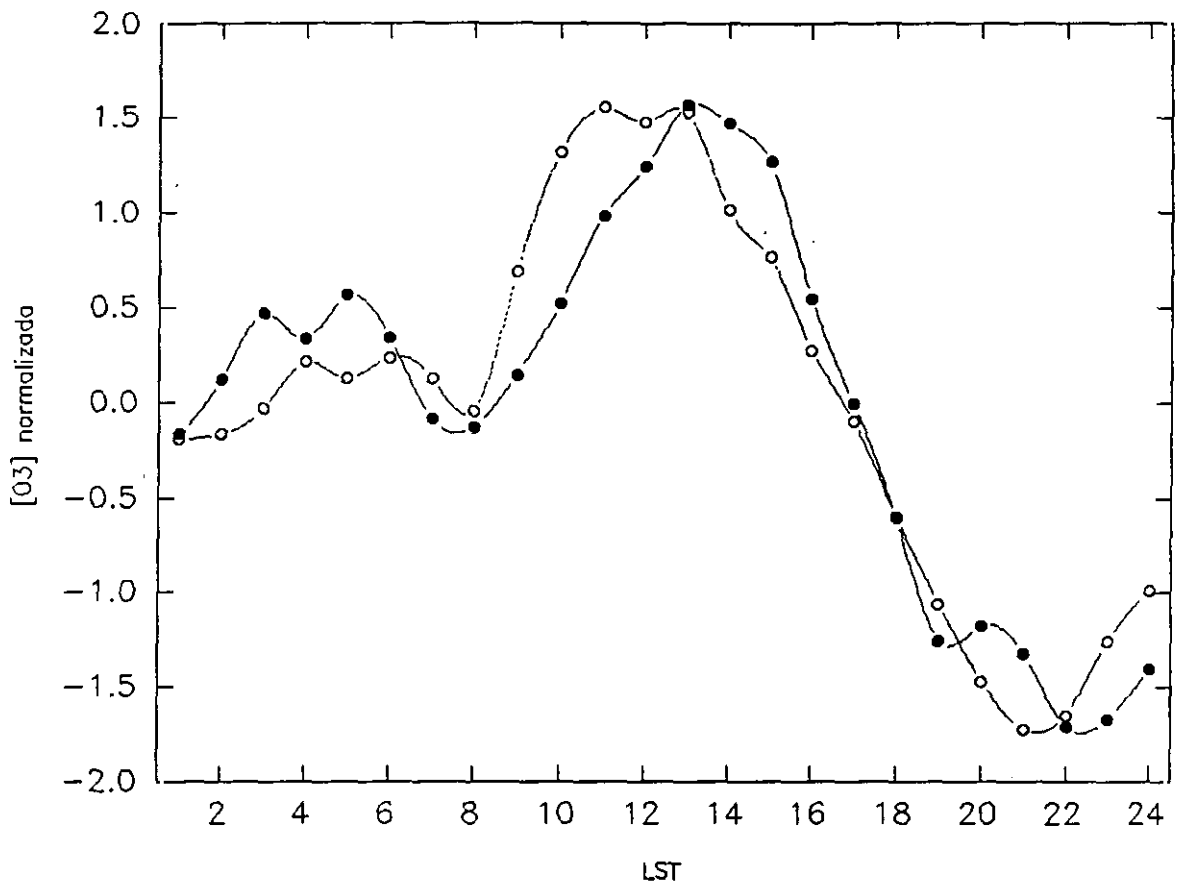


Fig 4.35 Evolución diaria de las concentraciones de ozono; ○ día 10-7-91  
● día medio de verano

- *Caracterización de la variación intraestacional del ozono*

La característica más notable de la serie de verano, como ya habíamos indicado, es la estabilidad tanto respecto a los valores medios, como en su evolución diaria. Este comportamiento podría ser explicado por la constancia del alisio durante esta estación, el cual sólo se ve interrumpido ocasionalmente dependiendo de la posición e intensidad relativa del anticiclón atlántico. Por otra parte, la alta velocidad de los vientos de componente norte registrada, nos hace sospechar que la posible influencia de los efectos fotoquímicos, han de verse muy mermadas, puesto que la formación fotoquímica de ozono requiere que las masas de aire presente un cierto tiempo de residencia (Vukovich et al, 1977; Mc Keen et al, 1991) cosa que no ocurre en la zona de estudio durante esta época.

Los agrupamientos encontrados con coeficiente de correlación  $\rho_1 \geq 0.9$  respecto al autovector  $V_2$  corresponden a los períodos:

15- 20/6/91

30/6/91 - 5/7/91

9- 15/7/91

mientras que para  $\rho_1 \leq -0.9$  los episodios encontrados son:

7- 11/6/91

22- 26/6/91

8- 12/7/91

16- 20/7/91

Del análisis de las situaciones sinópticas asociadas a cada uno de estos períodos, se encuentran dos patrones característicos, uno para cada caso extremo de coeficiente de correlación. El patrón sinóptico característico para  $\rho_1 \geq 0.9$  se muestra en la Fig 4.36a. En ella aparece el anticiclón atlántico (en superficie) desplazado de su posición habitual, situándose más al noreste (frente a las costas francesas), mientras que en la topografía de 500 hPa se observa un núcleo de altas presiones sobre Canarias. La disposición de las isobaras indica que la procedencia de las masas de aire que lleguen a Canarias en los días posteriores serán de origen europeo, lo cual se comprueba en el análisis de retrotrayectorias correspondiente al día 10 de Agosto de 1991 (observación 59 en Fig 4.34). En la Figura 4.36b se observa la procedencia desde latitudes peninsulares de las retrotrayectorias de 1000 hPa y 850 hPa (en trazo discontinuo). Teniendo en cuenta el efecto de

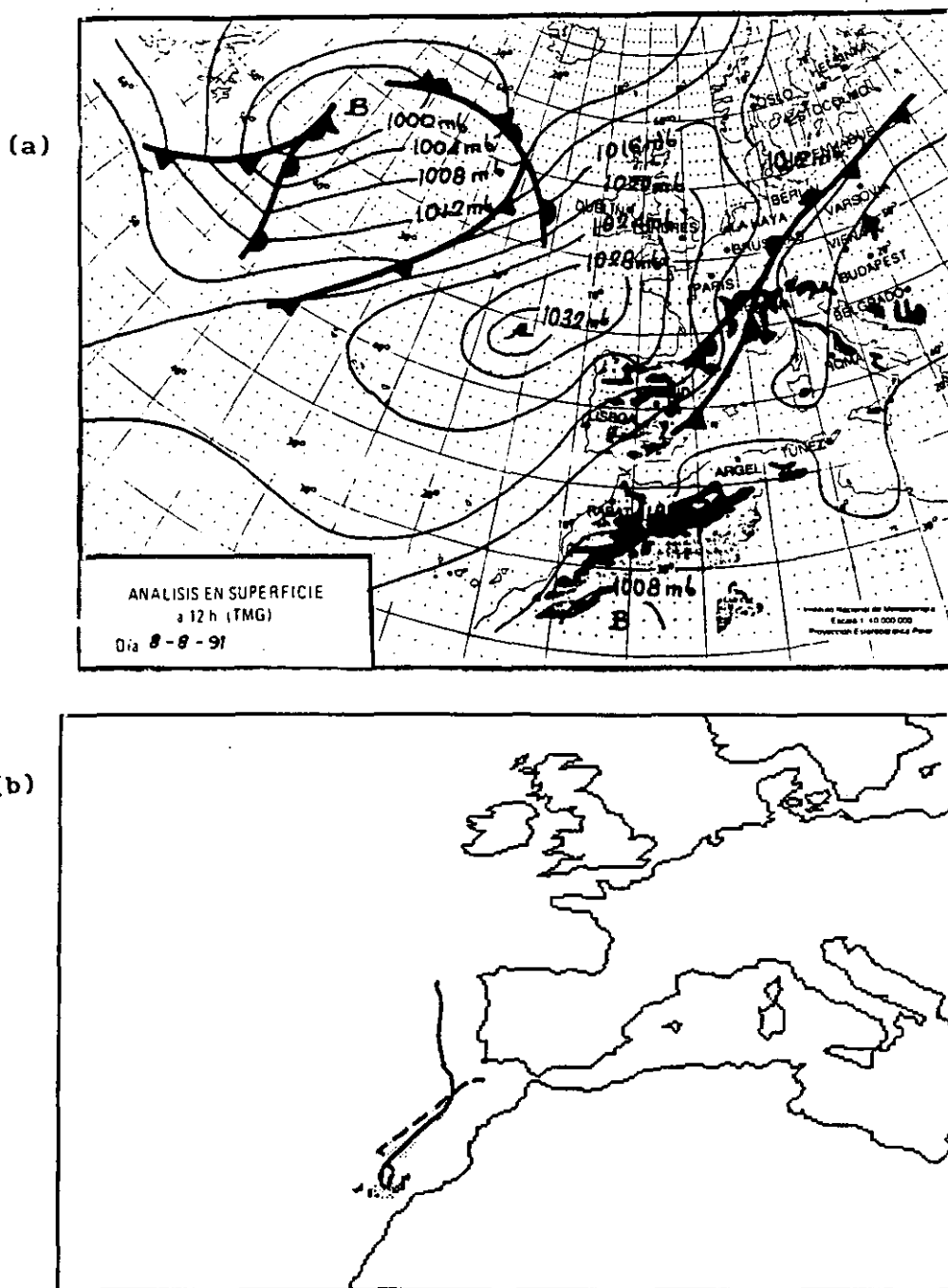
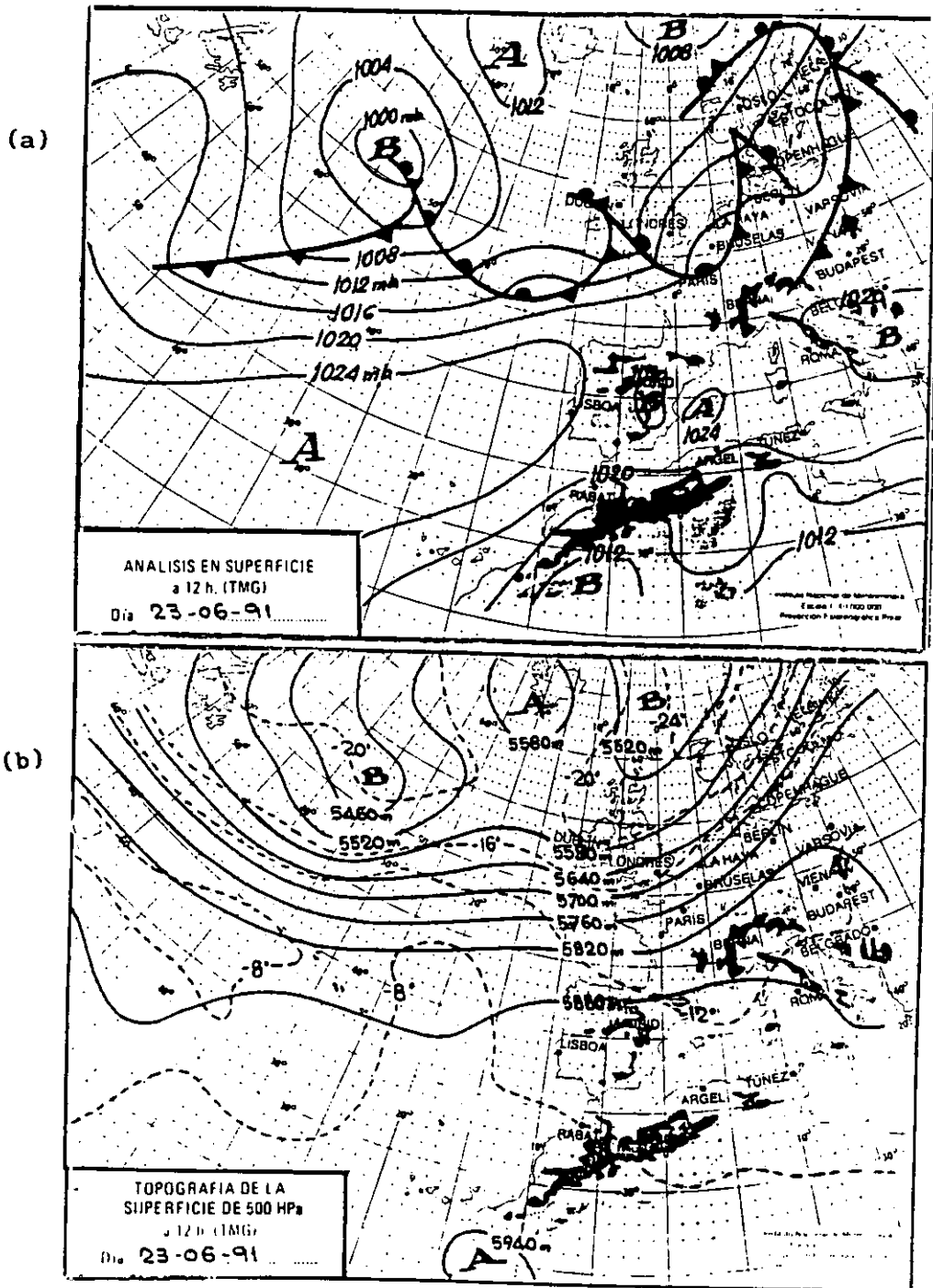


Fig 4.36 Situación sinóptica correspondiente al día 8 de Agosto de 1991 a las 12 horas; (a) Análisis en superficie; (b) Retrotrayectorias (5 días atrás) --- 850 hPa, — 1000 hPa.

acumulación del ozono en áreas contaminadas y rurales del continente durante el invierno y la primavera, podríamos atribuir el máximo registrado en Canarias a efectos de transporte.

El patrón asociado a valores del coeficiente de correlación menos de  $-0.9$ , muestra en superficie una clara situación anticiclónica (Fig 4.37a) ; pero a diferencia de la anteriormente estudiada, su posición se encuentra desplazada hacia el suroeste de su posición media y con un menor gradiente de presión. Sin embargo, esta circunstancia no parece ser la única responsable de este descenso de las concentraciones. Si examinamos la topografía de 500 hPa (Fig 4.37b), se observa un núcleo de altas presiones sobre el continente africano, que daría lugar a entrada de aire africano en ese nivel sobre la zona de Canarias. Esta situación ha sido descrita por Bergametti et al. (1989), en sus estudios sobre la identificación de las regiones fuentes de polvo del desierto que afectan a Canarias, como la situación más favorable para el transporte de polvo desde el desierto del Sahara hacia Canarias, dando lugar a episodios de calimas. Según la situación descrita, el descenso registrado de la concentración de ozono durante esos días estaría asociado a posibles reacciones fotoquímicas con las especies químicas transportadas desde



**Fig 4.37** Situación sinóptica correspondiente al día 23 de Junio de 1991 a las 12 horas; (a) Análisis en superficie; (b) Topografía de la superficie de 500 hPa.

el desierto, además del posible efecto que tenga la turbidez de la atmósfera en esos días, sobre la radiación que llegue a superficie.

En consecuencia, la variabilidad intraestacional del ozono en verano está fundamentalmente condicionada por los movimientos del anticiclón de Azores en torno a su posición media. Además, estos movimientos parecen tener una marcada periodicidad de aproximadamente 15 días que explicaría la aparición de este periodo en el análisis espectral.

#### 4.2.1.4 Serie de Otoño

La serie de otoño (Fig 4.38), que estudiaremos en este apartado, consta de un total de 1488 observaciones medias horarias de concentración de ozono. El valor medio de la serie es de 27 ppb, y su desviación estándar de 9.78. El descenso del valor medio, respecto de las series anteriormente estudiadas, es debido a las bajas concentraciones registradas durante el mes de Septiembre, siendo el valor medio durante este mes de 23 ppb, estando esta caída de las concentraciones asociada al cese del predominio del alisio, y por tanto una mayor frecuencia de vientos locales poco intensos. Climatológicamente, al terminar la "estación del alisio", la zona de Canarias se



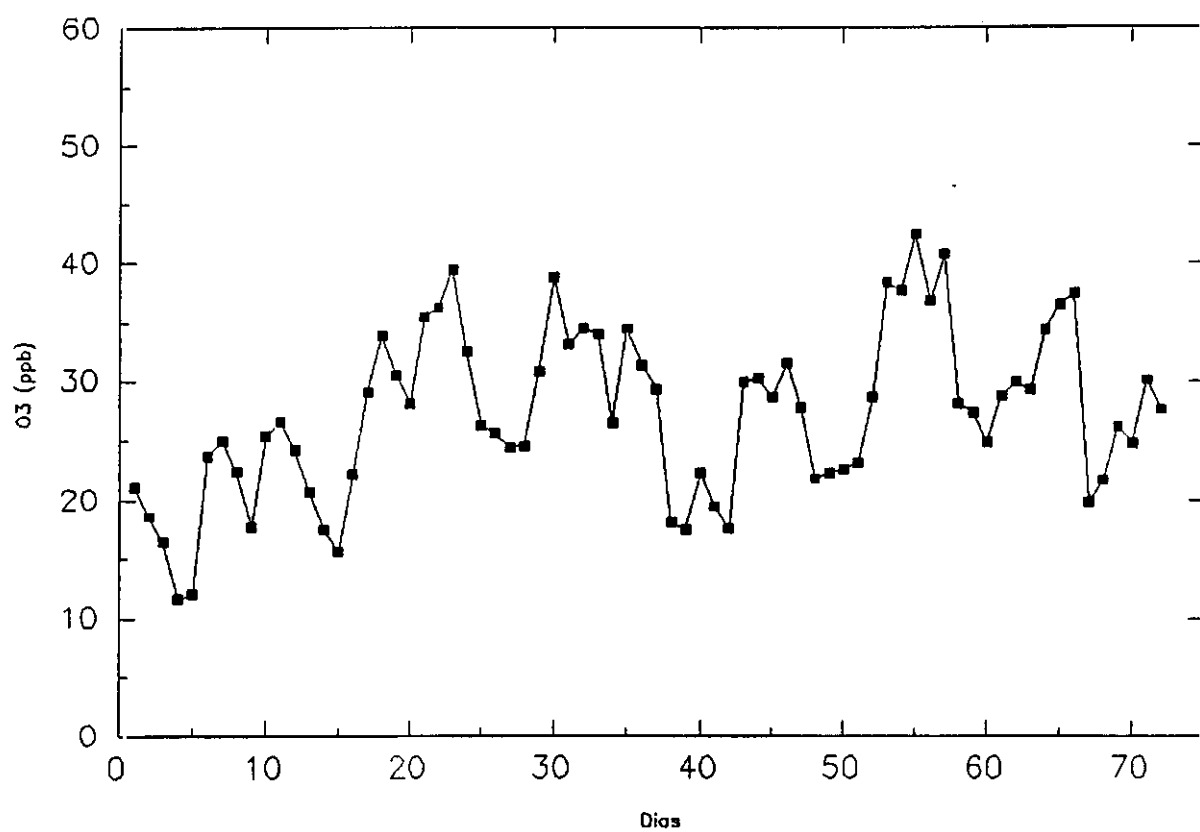


Fig 4.38 Serie temporal de ozono de Taliarte (Otoño)

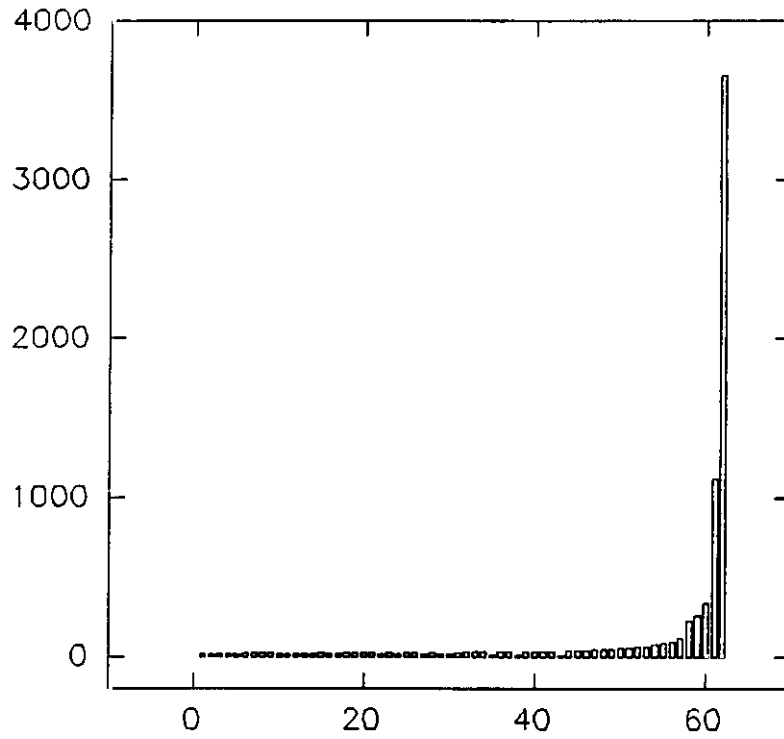


Fig 4.39 Autovalores de la matriz de distancias de otoño

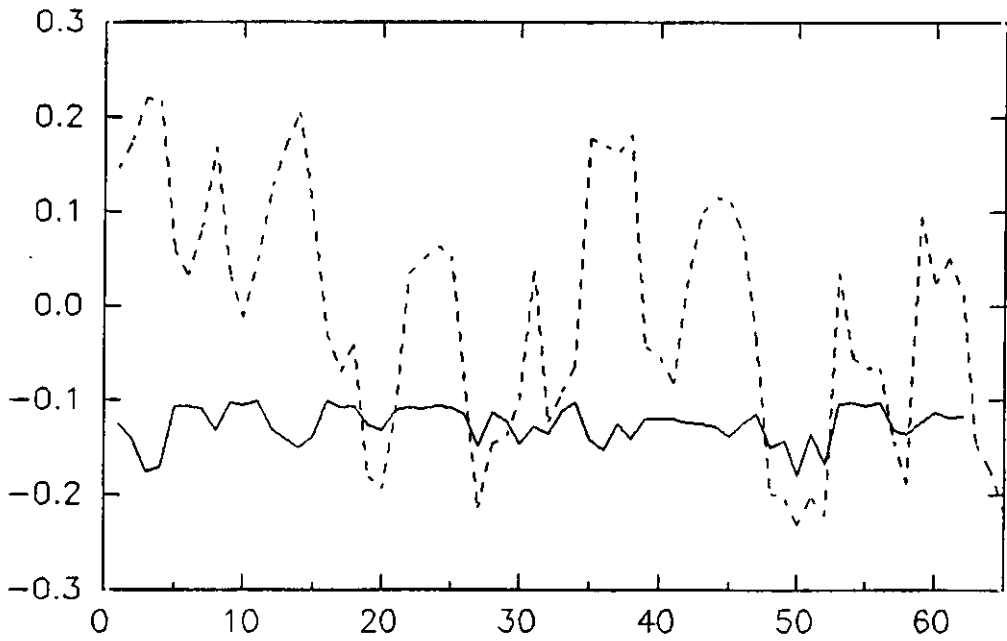


Fig 4.40 Autovectores de la matriz de otoño;  $O_1$  en trazo continuo;  $O_2$  en trazo discontinuo

va a ver afectada por una mayor variedad de situaciones sinópticas, que como veremos, afectarán notablemente a las concentraciones de ozono y a su evolución diaria. Se puede observar una ligera tendencia en la serie de otoño, posiblemente debida a ciertos aportes desde latitudes y altitudes superiores durante Octubre y Noviembre, aunque ésta no sea tan acusada como en el caso de la primavera.

Al igual que en los casos anteriores, el análisis por distancia encuentra dos autovalores significativos a partir de la diagonalización de la matriz de distancias (Fig 4.39). La Figura 4.40 muestra los vectores propios  $O_1$  y  $O_2$ , correspondientes a dichos autovalores, encontrándose un evolución inversa del autovector  $O_2$  respecto a la curva de evolución de los valores medios de la serie, mientras que de nuevo el autovector  $O_1$  presenta una variabilidad mucho menor.

Las correlaciones existentes entre los vectores distancia  $d_i$  asociados a cada vector día y los vectores propios obtenidos mediante la diagonalización de la matriz de distancias, se representan en la Figura 4.41. El vector propio  $O_1$  puede asociarse al día medio de otoño. En la Figura 4.42, se muestra el día medio diario y la evolución horaria del día 23 de Septiembre de 1991 (observación

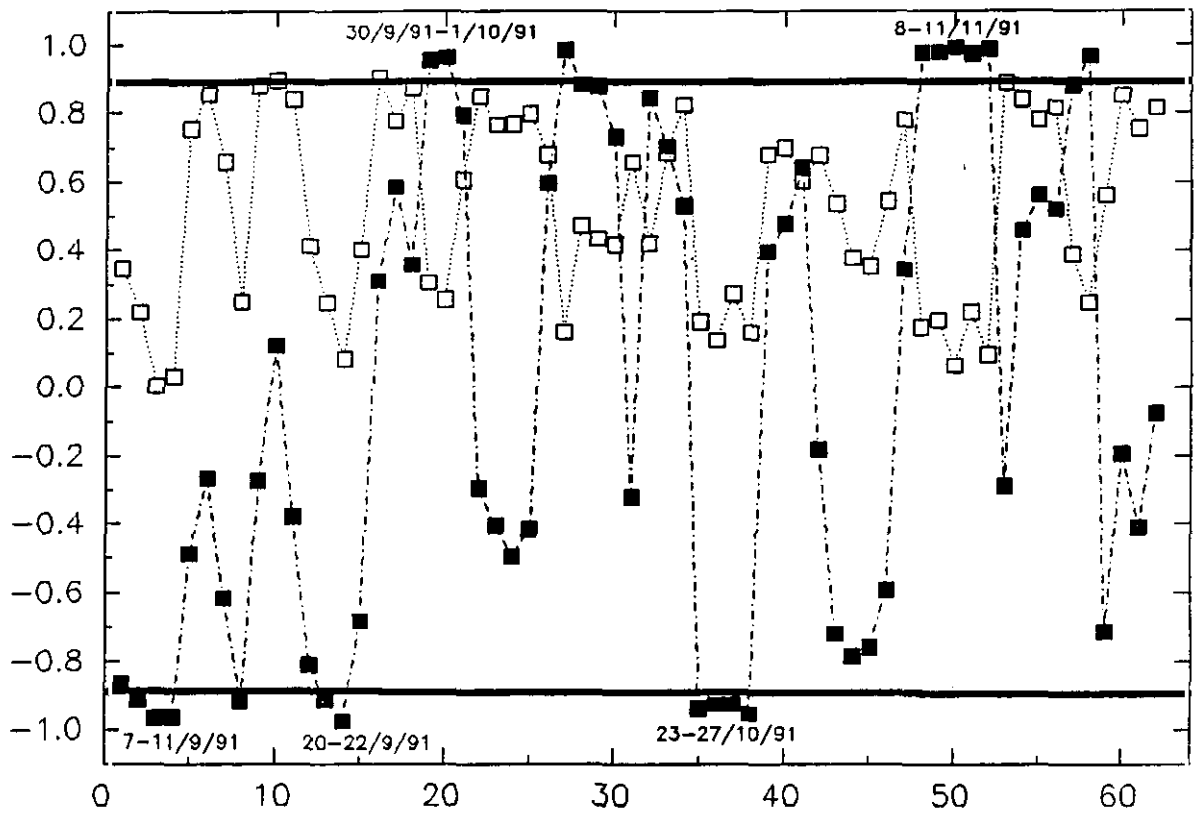


Fig 4.41. Correlaciones entre los vectores propios y los vectores distancia de la serie de otoño; □ respecto al autovector  $O_1$ ; ■ respecto al autovector  $O_2$ .

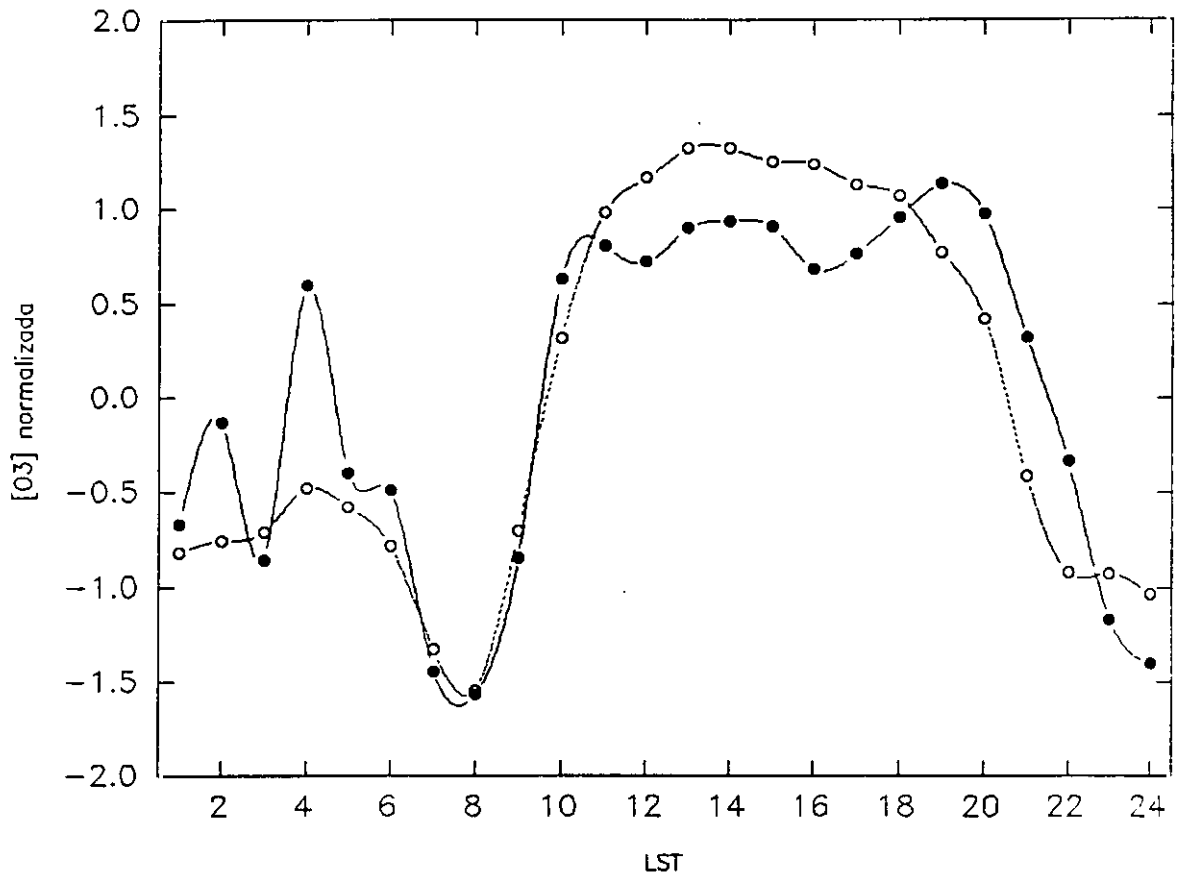


Fig 4.42 Evolución diaria de las concentraciones de ozono; ○ día 23-9-91  
● día medio de otoño

número 16 en Fig 4.42) que presenta una correlación  $\rho_1 > 0.9$ . El segundo vector propio  $O_2$  presenta ciertos agrupamientos de aproximadamente 4 días con coeficientes de correlación elevados. Por otra parte, se dan las típicas transiciones entre coeficientes de correlación positivos y negativos que ya habíamos analizado en las series de verano y de invierno.

En esta serie, a diferencia de lo que indicábamos en verano, los agrupamientos de días sí se corresponden, en cierta medida, a perfiles diarios distintos en cuanto a su forma. De cualquier modo, la interpretación de las relaciones y diferencias entre vectores diarios que se consideran similares según su distancia vectorial al resto, requiere el análisis de las variables externas que pueden afectar a los mismos y que en mayor o menor medida influyen en los valores que se hayan registrando.

*- Caracterización de la variación intraestacional del ozono*

De forma análoga a lo que ocurría en el estudio de la serie de invierno, la correlación entre los vectores distancia individuales y el vector propio  $O_2$  muestra grupos de días que se corresponden con situaciones sinópticas

distintas. Esta variedad a escala sinóptica se debe, según ya habíamos indicado, al cese de la "estación del alisio". Del análisis de las situaciones sinópticas asociadas a los diversos agrupamientos encontrados, se pueden extraer dos patrones característicos que dan lugar a dos perfiles y valores medios diarios bien diferenciados.

La primer patrón correspondiente a los agrupamientos con  $\rho_1 \leq -0.9$ , muestra Canarias afectada por un núcleo de bajas presiones con su centro en altura situado al oeste de la Península Ibérica (Fig 4.43). En estas condiciones se registran bajas concentraciones de ozono (menores de 20 ppb) y perfiles diarios poco estables debido al predominio de vientos poco intensos de componente sur.

El patrón característico para los grupos de días con  $\rho_1 \geq 0.9$ , corresponde a una situación anticiclónica de bloqueo (Fig 4.44a) similar a las descritas en series anteriores. En este caso el anticiclón se sitúa ligeramente al oeste de las Azores, situándose un intenso centro de bajas presiones al norte de Francia, asociado al descolgamiento de la corriente en chorro, observable en la topografía de 300 hPa (Fig 4.44b), llegando a afectar la zona del estrecho. Bajo estas condiciones, las concentraciones de ozono aumentan hasta 40 ppb en valor

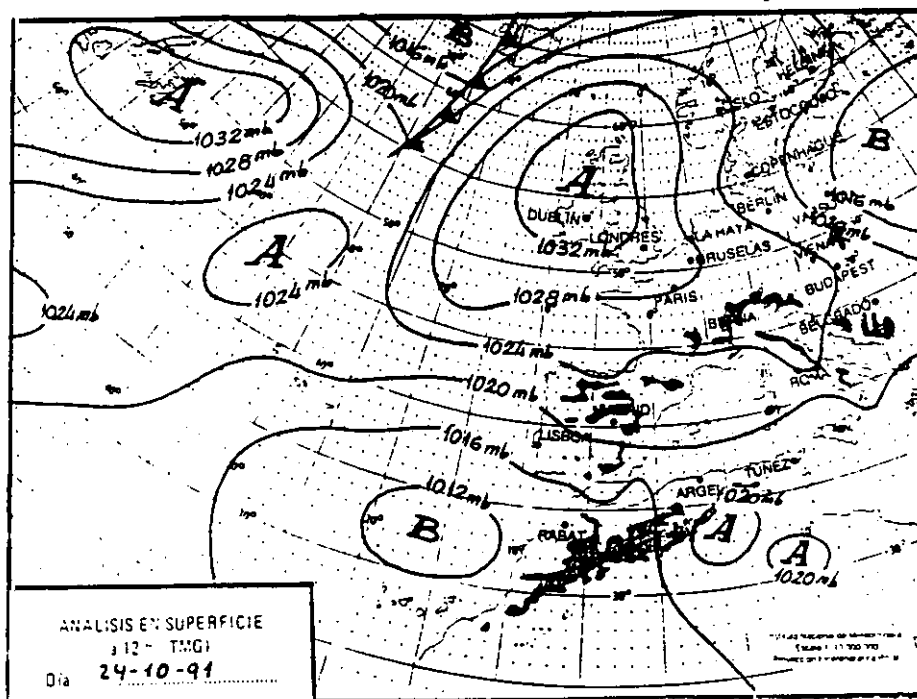
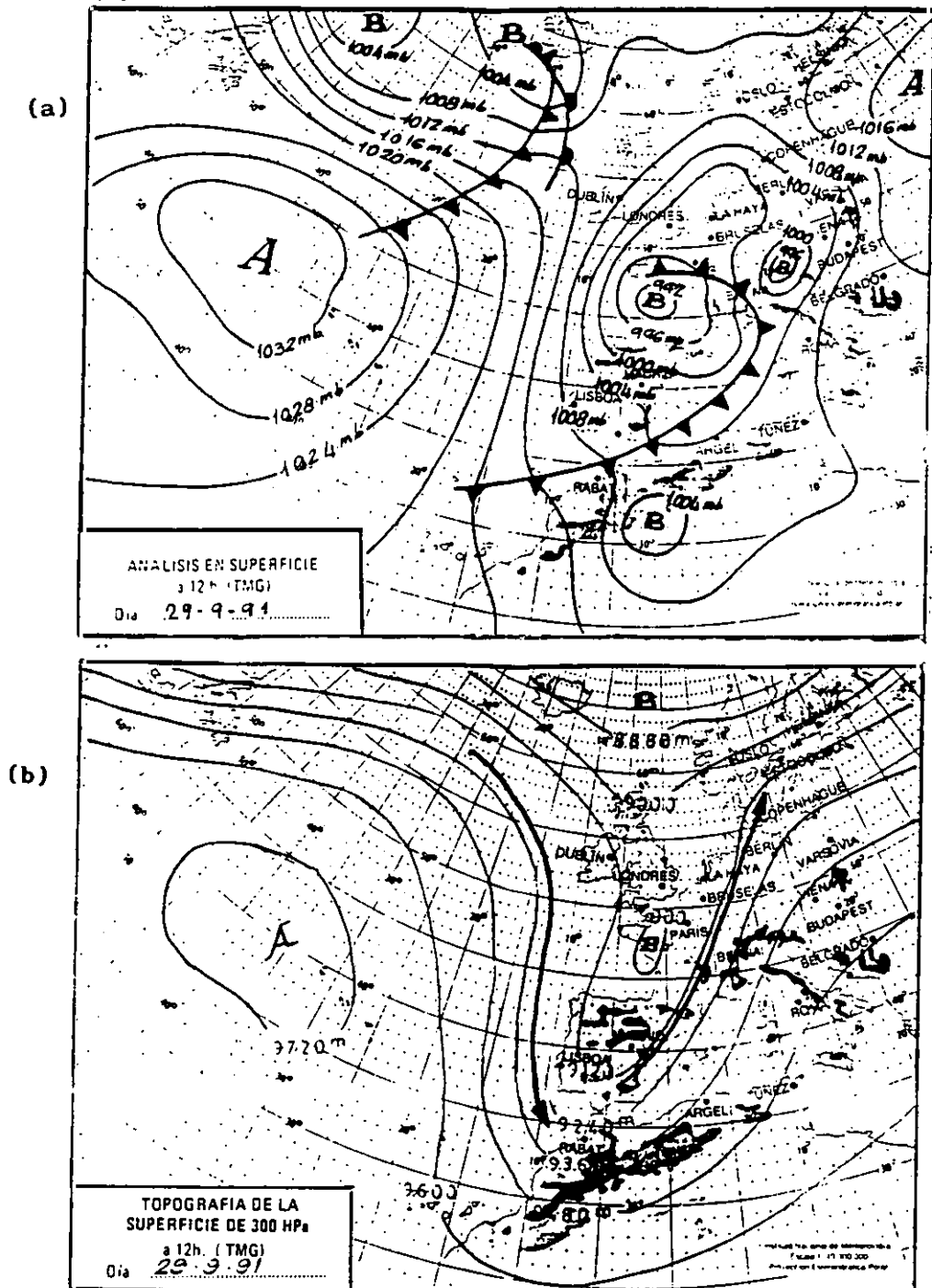


Fig 4.43 Situación sinóptica correspondiente al día 24 de Octubre de 1991 a las 12 horas.





**Fig 4.44** Situación sinóptica correspondiente al día 29 de Septiembre de 1991 a las 12 horas; (a) Análisis de superficie; (b) Análisis en 300 hPa.

medio y experimentan una evolución diaria muy estable al igual que lo que ocurría en las situaciones encontradas anteriormente. Al igual que argüíamos en el estudio de la tendencia primaveral, esta situación sinóptica podría explicar, en parte, el aumento de las concentraciones de ozono, atribuyéndolas a fenómenos de transporte superficial desde latitudes superiores, junto con posibles intrusiones estratosféricas asociadas al descolgamiento del chorro polar. Ha de tenerse en cuenta que es durante la primavera y el otoño es cuando se espera una mayor influencia sobre las concentraciones de ozono troposférico de las intrusiones de aire estratosférico (Austin y Midgley, 1994).

Como resumen, podemos concluir que las concentraciones de ozono registradas en el observatorio de Taliarte se encuentran fuertemente influenciadas por la persistencia e intensidad de los alisios, habiéndose encontrado que bajo situaciones de bloqueo es cuando se registran los mayores aumentos de la concentración de este gas. En oposición a esta situación, las situaciones que favorecen la entrada de masas de aire desde el sur de las islas o procedentes del desierto, así como las caracterizadas por vientos locales presentan bajos valores de ozono. Por otra parte, la tendencia primaveral observada

en la serie parece debida al efecto combinado del transporte desde latitudes superiores, y de intrusiones de masas de aire estratosférico asociadas a descolgamientos de la corriente en chorro hacia latitudes próximas a las de Canarias. Por último las fluctuaciones de ozono en las escalas de tiempo estudiadas no parecen verse afectadas de forma notoria por efectos fotoquímicos que contribuyan a aumentos significativos de la concentraciones.

## **CAPÍTULO V**

## V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan de este trabajo se podrían resumir en los siguientes puntos:

1.- Se ha puesto en funcionamiento una nueva estación de medida de ozono superficial. La incorporación de un nuevo observatorio en la zona de Canarias supone una mejora de la red de ozono ya que en zonas apartadas de los grandes centros de emisión de contaminantes, como es nuestro caso, la densidad de observatorios es, en la actualidad, relativamente escasa.

2.- Los registros de la estación de Taliarte presentan un notable comportamiento estacional, al igual que los observatorios de Izafía, Bermudas y Barbados. Por otra parte, se pone de manifiesto la existencia de un gradiente latitudinal de la concentración media de ozono, que explicaría los desfases observados en sus máximos primaverales.

3.- Se han encontrado dos patrones característicos de evolución diaria de las concentraciones de ozono registradas en Taliarte, encontrándose una clara diferencia en ésta dependiendo de que exista un predominio de vientos de componente norte (alisios) (concentraciones medias horarias casi constantes, en torno a 30 ppb), o bien, de la existencia de régimen de brisa (oscilación diaria doble). La evolución diaria de cada mes e incluso anual dependerá de la frecuencia relativa con que se dé cada situación de las anteriormente descritas.

4.- Se observan altos valores de coherencia espectral, entre las series de Taliarte e Izaña, en el ciclo anual, así como en las bandas espectrales centradas en 18 y 11 días. Esto indicaría que los procesos asociados a estas frecuencias afectan de modo similar a ambos observatorios. Consecuentemente, los resultados relativos a las bandas anteriores pueden considerarse extrapolables, cualitativamente, a toda la zona de Canarias.

5.-El estudio de los espectros cruzados entre la serie de ozono de Taliarte y distintas variables meteorológicas nos permiten establecer un modelo conceptual a escala sinóptica según el cual, las altas concentraciones de ozono medidas en Taliarte están relacionadas con la

posición e intensidad del anticiclón de las Azores, que cuando afecta a las islas, conlleva altos valores de presión, con predominio de vientos del norte, así como alta estabilidad.

6.-Dado el tipo de espectro (de banda ancha) obtenido en los análisis de la serie de ozono, se propone un tipo de análisis matemático basado en el Principio de Similitud de Lorenz capaz de detectar dinámicas subyacentes dentro de la serie. La aplicación de este análisis se ha realizado para cada una de las estaciones del año independientemente, encontrándose una fuerte dependencia de la variabilidad de las concentraciones de ozono con respecto a la situación sinóptica reinante.

7.- Los patrones sinópticos invernales que dan lugar a descensos en los valores de ozono registrados, se corresponden con flujos desde latitudes inferiores a las Canarias, mientras que los patrones asociados a aumentos de la concentración de ozono, con perfiles estables de su evolución diaria, se corresponden con situaciones sinópticas que permiten la llegada de masas de aire desde latitudes superiores a las islas, siendo especialmente significativa la existencia de situaciones de bloqueo.

8.-Los patrones obtenidos en el estudio de la variación intraestacional primaveral parecen indicar que el aumento primaveral podría asociarse a transporte desde latitudes superiores favorecido por el establecimiento de la "estación del aliso", con lo que, si se acepta la existencia de acunulación de ozono y sus precursores en áreas contaminadas de Europa, esos fenómenos de transporte podrían llegar a explicar, en parte, el aumento primaveral. Por otro lado, podrían existir ciertos aportes estratosféricos asociados a las situaciones sinópticas encontradas que contribuyan a la tendencia primaveral.

9.-La variabilidad intraestacional de la serie de ozono en verano está fundamentalmente condicionada por los movimientos del anticiclón de Azores en torno a su posición media. Estos movimientos parecen tener una marcada periodicidad de aproximadamente 15 días que explicaría la aparición de ese período en el análisis espectral. Por otra parte la alta velocidad de los vientos de componente norte hacen que los fenómenos fotoquímicos sean poco importantes debido al corto tiempo de residencia de las masas de aire.

10.-Durante el otoño se encuentran patrones sinópticos similares a los encontrados en invierno, tanto para situaciones con altos valores de ozono como para bajos



valores. La ligera tendencia de las concentraciones encontrada en otoño, podría asociarse, al igual que en primavera, a cierta influencia de los aportes estratosféricos.

11.- Podemos concluir finalmente, que las concentraciones de ozono registradas en Taliarte se encuentran fuertemente influenciadas por la persistencia e intensidad de los alisios. La entrada de masas de aire desde el sur de las islas o procedentes del desierto, así como las caracterizadas por vientos locales, suponen un descenso en la concentración de este gas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFIA

Angle R.P. and H.S. Sandhu (1989): Urban and rural ozone concentrations in Alberta, Canada. *Atm. Envirom.*, 23, 215-221.

Austin J.F. and R.P. Midgley (1994): The climatology of the jet stream and stratospheric intrusions of ozone over Japan *Atm. Envirom.*, 28, 39-52.

Bergametti G., Gomes L. et al (1989): African dust observed over Canary Islands: Source-regions identification and transport pattern for some summer situations. *J. geophys Res.*, 94, 14855-14864.

Bluestein H. B. (1993): *Synoptic-Dynamic Meteorology in Midlatitudes: observations and theory of weather systems, Vol II: Observations and theory of weather systems*. Oxford University Press., New York, Oxford, 594 pp.

Bojkov, R.D. (1988): Ozone changes at the surface and in the free troposphere. *Tropospheric Ozone*, I.S.A. Isasken. Ed. D. Reidel Publishing Company, 83-96.

Broomhead, D.S. and G.P. King (1986): Extracting qualitative dynamics from experimental data. *Physica*, 20, 217-236.

Chameides, W.L., F. Fehsenfeld, M.G. Rodgers, C. Cardelino, J. Martínez, D. Parrish, W. Lonneman, D. R. Lawson, R.A. Rasmusen, P. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton, and T. Wang (1992): Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *J. Geophys. Res.* 97, 6037-6055.

Chapman S. (1930): A theory of upper atmospheric ozone. *R. Meteorol. Soc. Mem.* 3, 103-450.

Chappuis, M.J. (1880): Sur le spectre d'absorption de l'ozone. *Acad. Sci. (Paris) C.R.*, 91, 985-986.

Chatfield, R. and H. Harrison (1977a): Tropospheric Ozone: Evidence for higher background values. *J. Geophys. Res.* 82, 5965-5968.

—— and —— (1977b): Tropospheric Ozone: Variations along a meridional band. *J. Geophys. Res.* 82, 5969-5979.

Crutzen, P.J. and D.E. Ehhlat (1977): Effects of nitrogen fertilizers and combustion on the stratospheric ozone layer. *Ambio* 6, 112-117.

—— (1988): Tropospheric Ozone: An overview. *Tropospheric Ozone, I.S.A. Isasken*. Ed. D. Reidel Publishing Company, 3-32.

Danielsen, E.F. (1968): Stratospheric-tropospheric exchange based on radiactivity, ozone and potencial vorticity. *J. Atmos. Sci.*, 25, 502-518.

—— and V.A. Mohnen (1977): Project Dustorm report: ozone transport, in situ measurements, and meteorological analyses of tropopause folding. *J. Geophys. Res.*, 82, 5867-5877.

Dobson G.M.B. (1963): Notes on the measurement of ozone in the atmosphere. *R. Meteorol. Soc. Q. J.*, 89, 409-411.

Dütsch, H.U. (1978): Vertical ozone distribution on a global scale. *Pure Appl. Geophys.* 116, 511-529.

—— (1980): Vertical ozone distribution and tropospheric ozone. *Proceedings of the NETO Advanced Study Institute on Atmospheric Ozone: Its variation and human influences*. A.C. Aikin, ed., Rept. No. FAA-EE-80-20. U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration. Washington, D.C., 7-30.

Elsner J.B., and A. A. Tsonis (1992): Nonlinear prediction, chaos and noise. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 73, 49-60.

Fabian P., and P.G. Pruchniewicz (1977): Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations. *J. Geophys. Res.*, 82, 2063-2073.

Fernández F. (1992): *El problema de la predicción en series temporales: aplicaciones del caos determinista*. Tesis doctoral, Universidad de las Palmas de Gran Canaria 250 pp.

Fishman J., and P.J. Crutzen (1977): A numerical study of tropospheric photochemistry using a one dimensional model. *J. Geophys. Res.*, 82, 5287-5906.

——— and ——— (1978): The origin of ozone in the troposphere. *Nature*, 274, 855-858.

———, V. Ramanathan, P.J. Crutzen and S.C. Liu (1979): Tropospheric ozone and climate. *Nature* 282, 818-820.

———, S. Solomon, and P.J. Crutzen (1979): Observational and theoretical evidence in support of a significant in situ photochemical source of tropospheric ozone *Tellus*, 31, 432-446.

———, F.M. Vukovich, and E.V. Browell (1985): The photochemistry of synoptic-scale ozone synthesis: implications for the global tropospheric ozone budget *J. Atm. Chem.*, 3, 299-320.

——— (1985): Ozone in the Troposphere. *Ozone in the free atmosphere*. Ed., R.C. Whitten and S.S. Prasad, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 161-193.

Follows M.J. and Austin J.F. (1992): A zonal average model of the stratospheric contribution to the tropospheric ozone budget. *J. Geophys. Res.* 97, 18047-18060.

Font I. (1956): *El tiempo atmosférico en las Islas Canarias*. Publicaciones del I.N.M., Madrid, 205 pp.

—— (1983): *Climatología de España y Portugal*. Publicaciones del I.N.M., Madrid, 296 pp.

Fowler, A., and R.J. Strutt (1917): Absorption bands of atmospheric ozone in the spectra of sun and stars. *R. Soc. (London) Proc. ser. A.* 93, 577-586.

Götz, F.W.P., A.R. Meetham, and G.M.B. Dobson (1934): The vertical distribution of ozone in the atmosphere. *R. Soc. (London) Proc. ser. A.* 145, 416-446.

Guerra, J.C. (1990): Comunicación personal

Hakola H., S. Joffre, H. Lättilä and P. Taalas (1991): Transport, formation and sink processes behind surface ozone variability in North European conditions *Atm Environm.* 25A, 1437-1447.



Harris J.M. (1982): The GMCC atmospheric trajectory program. *NOAA Tech. Memo., ERL ARL-116*.

Hartley, W.N. (1881a): On the absorption of solar rays by atmospheric ozone. Part I. *Chem. Soc. (London) J.* 39, 111-119.

—— (1881b): On the absorption of solar rays by atmospheric ozone. Part II. *Chem. Soc. (London) J.* 39, 119-128.

Heffter, J.L. and A.D. Taylor (1975): Trajectory model Part I. A regional-continental scale transport, diffusion and deposition model. *NOAA Tech, Memo ERL ARL-50*, 28pp.

Heidorn K.C. and D. Yap (1986), A sinoptic climatology for surface ozone concentrations in southern Ontario, 1976-1981. *Atm. Environment.*, 20, 695-703.

Hernández E., F. Valero, P.Sancho, and A. Díaz (1988): Inversiones térmicas en la atmósfera *VI Asamblea Nacional de Geofísica y Geodesia*, 6-10 June. Madrid, Spain.

Herzberg, G. (1952): Forbidden transitions in diatomic molecules II. The  ${}^3\Sigma_u^- \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  absorption bands of oxygen molecule. *Can J. Phys.* 30, 185-210.

Hilsenrath, E. and B.M. Schlesinger (1981): Total ozone seasonal and interannual variations derived from the 7 year Nimbus-4 BUUV data set. *J. Geophys. Res.*, 86, 12087-12086.

Hofman, D. B. Bodhaine, R.D. Evans, R.D. Grass, J. Harris, W. Komhyr, and S. Oltmans (1991): *Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory No 19, Summary Report 1990*. E. Ferguson and R.M. Rosson (Editors). U.S. Department of Commerce, Boulder CO, 133 pp.

Houzeau, M.A. (1858): Preuves de la présence dans l'atmosphère d'un nouveau principe gazeux, l'oxygène naissant. *Acad. Sci. (Paris) C.R.* 46-89.

Huggins, W., and Mrs. Huggins (1890): On a new group of lines in the photographic spectrum of Sirius. *R. Soc. (London) Proc.* 48-216.

Janach, W.E. (1989): Surface Ozone: Trend details, seasonal variations, and interpretation. *J. Geophys. Res.*, **94**, 18289 - 18295.

Jenkins, G.M. and D.G. Watts (1968): *Spectral analysis and its applications*. Holden Day, San Francisco, 1968.

Johnston, H.S. (1971): Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust. *Science* **173**, 517-522.

Kasting, J.F., S.C. Liu, and T.M. Donahue (1979): Oxygen levels in the prebiological atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **84**, 3097 - 3107.

Kirchhoff, V.H.J.H., E.V. Browell, and G.L. Gregory (1988): Ozone measurements in the troposphere of an amazonian rain forest environment *J. Geophys. Res.*, **93**, 15850-15860.

Komhyr, W.D., and R.D. Grass (1972): Dobson ozone spectrophotometer modification *J. Appl. Meteorol.*, **2**, 858-863.

—— (1986): *Operations handbook. Ozone measurements to 40 Km altitude with model 4A electrochemical concentration cell (ECC) ozonsondes (used with 1680-MHz radiosondes.* NOAA Technical Memorandum ERL ARL-149, 49 pp.

—— (1991): *Comunicación Personal*

Lefohn, A.S. (1994): Introduction: The special issue of Atmospheric Environment on surface ozone. *Atm. Environment*, 28, 1-2.

Levy II H. (1971): Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science*, 173, 141-143.

——, J.D. Mahlman, and W. J. Moxim (1985): Tropospheric Ozone: the role of transport. *J. Geophys. Res.*, 90, 3753 - 3772.

—— (1988): Global transport of ozone. *Tropospheric Ozone, I.S.A. Isasken (ed) D. Reidel Publishing Company* 319-325.

Liu, S.C., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler and P.C. Murphy, (1987): Ozone production in the rural troposphere and implications for regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.*, 92, 924191-4207.

Lin, X., M. Trainer and S.C. Liu (1988): On the nonlinearity of tropospheric ozone production. *J. Geophys. Res.*, 93, 15879-15888.

Logan, J.A., M.J. Prater, S.C. Wofsy y M.B. McElroy (1981), Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.* 86, 7210-7254.

—— (1985): Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90, 10463 - 10482.

London, J. (1967): The average distribution and time variation of ozone in the stratosphere and mesosphere. *Space Res. VII*, R.L. Smith-Rose, ed., North Holland, Amsterdam, 172-185.

---

—— and J.K. Angell (1982): The observed distribution of ozone and its variations. *Stratospheric Ozone and Man*, F.A. Bower and R.B. Ward. eds., Chemical Rubber Co., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 7-42.

—— (1983): Periodic and aperiodic ozone variations in the middle and upper stratosphere. *Adv. Space Res.* 2, 201-204.

—— (1985): The observed distribution of atmospheric ozone and its variations. *Ozone in the free atmosphere*, ed., R.C. Whitten and S.S. Prasad, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 11-79.

Lorenz, E.N. (1969): Atmospheric predictability as revealed by natural occurring analogues *J. Atmos. Sci.*, 26, 636-646.

Luther, F.M. (1985): Climatic and Biological effects. *Ozone in the free atmosphere*, ed., R.C. Whitten and S.S. Prasad, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 243-270.

McKeen, S.A., E.Y. Hsieh and S.C. Liu (1991): A study of the dependence of rural ozone on ozone precursors in the eastern United States. *J. Geophys. Res.*, 96, 15377-15934.

Miller J.M., and J.M. Harris (1985): The flow climatology to Bermuda and its implications for long-range transport. *Atm. Environment*, 19, 409-414.

Molina, M.J., and F.S. Rowland (1974): Stratospheric sink for Chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone. *Nature* 249, 810-812.

Oltmans S. (1981): Surface Ozone measurements in clean air. *J. Geophys. Res.* 86, 1174-1180.

—— and W.D. Komhyr (1986): Surface ozone distribution and variation from 1973-1984, measurements at the NOAA/GMCC baseline observatories. *J. Geophys. Res.*, 91, 5229 - 5236.

—— and H. Levy II (1992): Seasonal cycle of surface ozone in the western North Atlantic. *Nature*, 358, 392-394.

—— and —— (1994): Surface ozone measurements from a global network. *Atm. Environment*, 28, 9-24.

Organización Meteorológica Mundial (1970): *Guía de prácticas climatológicas*. OMM, No 100.TP.44, Secretaría de la Organización Meteorológica Mundial, Ginebra (Suiza).

Peake E. and B.D. Fong (1990): Ozone concentrations at a remote mountain site and at two regional locations in South- Western Alberta. *Atm. Environment*, **24A**, 475-480.

Penkett, S.A. and K.A. Brice (1986): The spring maximum in photo-oxidants in the northern hemisphere troposphere *Nature*, **370**, 655-657.

Prospero, J.M. and D.L. Savoie. (1989): Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean. *Nature*, **339**, 687-689.

Proyou, A.G., G. Toupance and P.E. Perros (1991): A two-year study of ozone behaviour at rural and forested sites in eastern France. *Atm. Environment*, **25**, 2145-2153.

Ramanathan, V. (1981): *Climatic effects of anthropogenic trace gases*. Interactions of Energy and Climate, Bach, Pankrath, & Willians, eds, D. Reidel, Boston, 269-279.

Richardson, J.L., J. Fishman, and G.L. Gregory. (1991): Ozone budget over the Amazon: Reginal effects from biomass-burning emissions. *J. Geophys. Res.*, **96**, 13073-13087.



Rosado, F. (1990): *Selection of multivariate influential observations* COMPSTAT-9th Symposium on Computacional Statistics.

Samson P.J. (1978): Nocturnal ozone maxima *Atm. Environment*, 12, 951-955.

Sancho P., J. de la Cruz, A. Díaz, F. Martín, E. Hernández, F. Valero and B. Albarrán (1992): A five-year climatology of back-trajectories from the Izaña baseline station, Tenerife, Canary Islands. *Atm. Environment*, 26A, 1096-1092.

Savoie D.L., J.M. Prospero and E.S. Saltzman (1989): Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade winds aerosols at Barbados: evidence for long-range transport. *J. Geophys. Res.*, 94, 5069-5080.

———, ———, S. Oltmans, W.C. Graustein, K.K. Turekian, J.T. Merrill, and H. Levy II (1992): Sources of nitrate and ozone in the marine boundary layer of the tropical north Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 97, 11575-11589.

Schmitt, R., B. Schreiber y I. Levin (1988): Effects of long-range transport on atmospheric trace constituents at baseline Tenerife/Canary Islands. *J. Atm. Chem.*, **7**, 335-351.

Schubert S.D. and M.J. Munteanu (1988): An analysis of tropopause pressure and total ozone correlations *Mon. Wea. Rev.*, **116**, 569-582.

Shimizu M. (1971): Global distribution and seasonal changes of total ozone amount in the troposphere. *Geophys. Mag.*, **35**, 401-429.

Simmonds P.G., and R.G. Derwent (1991): Measurements of ozone and other radiatively active gases at Mace Head in the Republic of Ireland. *Atm. Environment*, **25**, 1795-1808.

Strutt, R.J. (1918): Ultraviolet transparency of the lower atmosphere and its relative poverty in ozone. *R. Soc. (London) Proc., ser. A.*, **94**, 260-268.

Sumner, E. J. (1954): A study of blocking in the Atlantic european sector of the northern hemisphere. *Quart. J. R. Met. Soc.*, **80**, 402-416.

Thomas, R.L., C.A. Barth, G.J. Rottman, D.W. Rusch, G.H. Mount, G.M. Lawrence, R.W. Sanders, G.E. Thomas, and L.E. Clemens (1983): Ozone density distribution in the mesosphere (50-90 Km) measured by the SME limb scanning near infrared spectrometer. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 245-248.

Valero, F., Y. Luna, M.L. Martín and P. Sancho (1992): Tropospheric ozone concentrations related to atmospheric conditions at Izaña BAPMoN weather station, Canary Islands. *Il Nuovo Cimento*, **15C**, 159-172.

Van der Wood, T.B., and M.H. Thiemens (1980): The fate of the hydroxyl radical in the Earth's primitive atmosphere and implications for the production of molecular oxygen. *J. Geophys. Res.*, **85**, 1605 - 1610.

Van Loon, H., K. Labitzke and R.L. Jenne (1974): Standard deviations of 24-hour 10 mb height and temperature changes in the Northern Hemisphere. *Mon Weather Rev.*, **102**, 394-405.

Vaughan, G. (1988): Stratosphere- troposphere exchange of ozone. *Tropospheric Ozone, I.S.A. Isasken (ed) D. Reidel Publishing Company* , 147-159.

Vukovich F.M., W.D. Bach Jr., B.W. Crissman and W. J. King (1977): On the relationship between high ozone in the rural surface layer and high pressure systems. *Atm. Environment*. 2, 967-983.

Walburg, E. (1921): Energy relations in photochemical processes in gases. *Z. Electrochem.* 27, 133-142.

Wang W.C., N.D. Sze (1988): Ozone-climate interactions associated with increasing atmospheric trace gases. *Tropospheric Ozone*, I.S.A. Isasken (ed) D. Reidel Publishing Company, 147-159.

Whitten R. C. y Prasad S.S. (1985): *Ozone in the free Atmosphere*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 300pp.

Yamartino R.J. (1984): A comparison of several 'single-pass' estimators os the standard deviation of wind direction. *J. Clim. Appl. Met.*, 23, 1362-1366.